

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy - Nanotechnologie

Studium modifikace grafen-oxidu stříbrnými nanočásticemi

Study of modified graphene oxide with silver nanoparticles

Autor práce:

Vít Kubáň

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Grażyna Simha Martynková, Ph.D.

Zadání bakalářské práce

Student:

Vít Kubáň

Studijní program:

B3942 Nanotechnologie

Studijní obor:

3942R001 Nanotechnologie

Téma:

Studium modifikace grafen-oxidu stříbrnými nanočásticemi
Study of modified graphene oxide with silver nanoparticles.

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci modifikovaného grafenoxidu připraveného modifikovanou Hummersovou metodou. V laboratorně připravené disperzi grafen oxidu bude udržované kyselé pH. Disperze grafenu bude obohacena stříbrnými nanočásticemi připravenými biosynteticky. Studium připravených samostatných tenkých filmů bude realizováno s využitím základních analytických metod, jako je vážková analýza a určování hustoty látek a dále metod rentgenové difrakční analýzy, světelné a elektronové mikroskopie. Cílem je stanovit vliv modifikace na uspořádání grafenových vrstev v tenkém filmu.

V práci bude dosaženo následujících cílů:

1. Komplexní literární rešerše.
2. Příprava grafen oxidu v laboratorních podmínkách.
3. Modifikace stříbrem grafen oxidu v laboratorním měřítku a příprava tenkých vrstev.
3. Studium tenkých vrstev pomocí strukturních analytických metod a mikroskopie.

Seznam doporučené odborné literatury:

KAMBLE, G.S., Graphene Oxide: Applications and Opportunities, Intech open, Rijeka, 2018, ISBN: 9781-78923-589-0.

WARNER, J.H., F. SCHÄFFEL, A. BACHMATIUK, M. H. RÜMMELI, Graphene, Fundamentals and emergent applications, Elsevier Inc. All., 2013, ISBN 978-0-12-394593-8.

BOWEN, J.C., Chun LI, Gaoquan SHI, An improved Hummers method for eco-friendly, synthesis of graphene oxide, Carbon 64 (2013) 225-229.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Gražyna Simha Martynková, Ph.D.**

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání BP | 7. Obsah BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Textová část BP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení zástupce spolupracující právnické nebo fyzické osoby | 10. Příloh |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry,

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP.

ad 5) V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 35 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje - horní, dolní - 2,5 cm, levý - 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 9) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty bakalářského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2019/2020.

Ostrava 25. 11. 2019

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě

.....

podpis (jméno a příjmení studenta)

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkých filmů modifikovaného grafen oxidu s bio-nano-stříbrem. Grafen oxid připraven modifikovanou Hummersovou metodou, a jeho následná modifikace nanočásticemi stříbra byly prekursory pro tvorbu tenkých filmů z čistého i modifikovaného grafen oxidu. Filmy se liší průtokem reaktantu nanočástic stříbra při jejich biosyntéze v mikrofluidním reaktoru a tloušťkou filmů. Výsledné materiály byly charakterizovány základními a instrumentálními analytickými metodami, a to XRD, STEM, FTIR a DSC. Jednotlivé filmy modifikovaného GO byly navzájem porovnávány mezi sebou a srovnávány s referenčními čistými GO filmy. Porovnání připravených materiálů a konfrontaci s komerčním materiálem redukováným GO, bylo zjištěno, že modifikace nanostříbrem i v tak malém obsahu má vliv na vlastnosti materiálu. Film připravený z Ag-modifikovaného GO je teplotně stabilnější, jeho povrch je hladší a byla sledována silná hydrofobicita.

Klíčová slova: grafen oxid, nano-stříbro, struktura, exfoliace grafitu, tepelné vlastnosti, morfologie

Abstract

This thesis deals with the preparation and characterization of thin films of modified graphene oxide with bio-nano-silver. Graphene oxide prepared by the modified Hummers method, and its subsequent modification with silver nanoparticles were precursors for the formation of thin films from pure and modified graphene oxide. The films differ in the flow rate of the silver nanoparticle reactant during their biosynthesis in the microfluidic reactor and the thickness of the films. The resulting materials were characterized by basic and instrumental analytical methods, namely XRD, STEM, FTIR and DSC. The individual films of the modified GO were compared with each other and compared with reference pure GO films. Comparison of prepared materials and confrontation with commercial material reduced GO, it was found that modification with nanosilver even in such a small content has an effect on the properties of the material. The film prepared from Ag-modified GO is more temperature stable, its surface is smoother and strong hydrophobicity was observed.

Key words: graphene oxide, nanosilver, structure, graphite exfoliation, thermal properties, morphology

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Teoretická část.....	5
2.1 Grafen oxid	5
2.1.1 Mechanické vlastnosti	6
2.1.2 Elektrické vlastnosti.....	7
2.1.3 Tepelné vlastnosti	7
2.1.4 Příprava grafen oxidu	8
2.1.5 Redukce grafen oxidu	10
2.1.6 Využití grafen oxidu a redukovaného grafen oxidu	12
2.2 Nano-stříbro.....	14
2.2.1 Příprava nanočástic stříbra	15
2.2.2 Praktické využití nanočástic stříbra	16
2.3 Grafen oxid modifikovaný nanočásticemi stříbra	16
2.3.1 Využití	16
2.4 Metody příprav tenkých filmu	17
2.5 Použité analytické metody	19
3. Experimentální část.....	22
3.1 Seznam chemikálií.....	22
3.2 Seznam přístrojů a zařízení.....	22
3.3 Příprava grafen oxidu	25
3.4 Příprava nano-stříbra	26
3.5 Příprava směsi suspenze grafen oxidu a biosynteticky připraveného nano-stříbra	26
3.6 Příprava tenkých filmů čistého grafen oxidu a grafen oxidu modifikovaného nanočásticemi stříbra	27
4. Výsledky, výpočty a charakterizace materiálů	30
4.1 Morfologie a povrchová charakterizace filmů.....	30
4.1.1 Světelná mikroskopie	30
4.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie	33
4.1.3 Skenovací transmisní elektronová mikroskopie	37
4.1.4 Transmisní elektronová mikroskopie.....	39
4.2 Strukturní charakterizace filmů	39
4.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	40
4.2.2 Rentgenová prášková difrakční analýza	41
4.2.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie	46
4.3 Ostatní analýzy	48

4.3.1	Rentgenová fluorescenční spektroskopie	48
4.3.2	Základní analytické metody	50
5.	Diskuze výsledků	51
6.	Závěr.....	56
	Zkratky.....	58
	Seznam použité literatury.....	59
	Seznam obrázků	69
	Seznam tabulek.....	72

1. Úvod

V posledních desetiletích se obor nanotechnologií zásadně projevuje v různých oblastech běžného života. Svému rozmachu vděčí především speciálním vlastnostem nanomateriálů a nanočástic oproti tradičním materiálům, které mají částice větší než 100 nm. Tento číselný údaj představuje hraniční hodnotu jedné z dimenzí materiálů, která se používá pro zařazení materiálu do skupiny nanomateriálů. Nanočástice mohou mít jinou morfologii a daleko větší specifický povrch, což ovlivňuje jejich chemické i fyzikální vlastnosti, jako například barvu, katalytické účinky, sorpční vlastnosti, vodivosti, hustotu, chemické vazby, interakce a další.

Významnou skupinou pro výzkum, vývoj i aplikace v oblasti nanotechnologií je skupina uhlíkatých nanomateriálů - nanouhlíků. Představuje materiály chemicky složené z uhlíku, případně modifikované jiným prvkem, ale s různou morfologií, strukturou nebo vazbami. Historie nanouhlíků je téměř stejně složitá jako samotné struktury. Analýzou šavlové oceli z Damašku ze sedmnáctého století bylo v roce 2006 zjištěno, že materiál obsahuje mikrostruktury, jako jsou uhlíkaté nanotrubičky o průměru 0,7–50 nanometrů [1]. Přitom první publikované důkazy existence nanotrubiček z uhlíku jsou z roku 1952 od autorů Radushkevich a Lukyanovich, kteří popsali uhlíkaté vlákno a uvedli předpoklad, že toto vlákno může být duté a mít průměr v nanometrech. [2]

Do této skupiny patří i grafen, který je jednou z alotropních forem uhlíku. Jedná se o jedinou vrstvu atomů uhlíku uspořádaných do hexagonů, a také jednu vrstvu grafitu vzniklou jeho exfoliací. Grafen v chemicky čisté podobě je náročný na přípravu. Většina grafenových materiálů je připravována chemickou exfoliační cestou z prekursoru grafitu za vzniku jedné z podob grafen oxidu.

V této práci bude popisován grafen oxid (GO), který je modifikací grafenu obsahující kyslíkaté funkční skupiny. Spolu s grafenem bude GO porovnáván s rGO, což je GO s minimálním obsahem kyslíku. Jedná se o 2D nanomateriály, protože můžeme stanovit rozměry ve dvou dimenzích a ve třetí dimenzi se pohybujeme v rozměrech do 100 nm.

Z výše uvedených je nejjednodušší na výrobu GO. Po snížení počtu kyslíkatých skupin (redukci) se z něj stane rGO. Odstraněním kyslíku a vodíku vznikne grafen. Při vzniku materiálu záleží na prekurzorech, způsobu a podmínkách přípravy, poruchách a úschově.

Cílem této práce je příprava GO v laboratorních podmínkách. Dále je cíleno na modifikaci GO biosynteticky získanými nanočásticemi stříbra, připravenými pomocí regulovatelné mikrofluidní techniky. Za pomoci analytických metod a mikroskopie bude zjištěno, zda nanočástice stříbra redukuje GO a také výsledné materiály budou porovnány a charakterizovány. Bakalářská práce je rozdělena do 5 částí, včetně úvodu a závěru.

V teoretické části je provedena komplexní literární rešerše týkající se použitých materiálů, počínaje GO, porovnáním vlastností GO, rGO a grafenu, a praktickým využitím těchto tří látek. Dále je v této sekci popsána příprava nanočástic stříbra od koloidů až po biosyntézu, jeho vlastnosti a použití. Poté je popsán stříbrem modifikovaný GO s praktickými aplikacemi a jsou uvedeny názvy, principy a důvody použití těchto analytických metod pro studium.

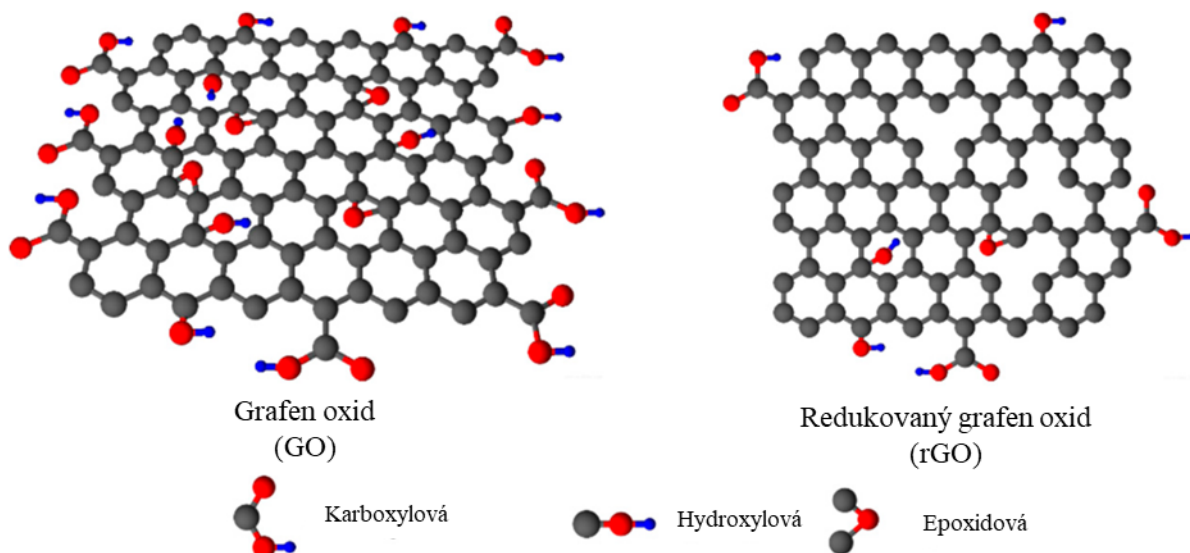
V experimentální části budou připraveny a studovány materiály grafen oxidu a nanostříbra, které budou následně v podobě disperze upravené tak, aby mohl být z jejich směsi připraven tenký grafenový film. Ve čtvrté části jsou porovnávána získaná data z analytických metod pro jednotlivé vzorky, komentovány výsledky charakterizace a poskytovány návrhy pro potenciální aplikaci.

2. Teoretická část

V teoretické části jsou představeny materiály, které jsou použité pro experimentální část nebo s nimi souvisí, jsou zde popsány jejich vlastnosti, metody přípravy a použití. Dále jsou zde popsány principy a důvody použití jednotlivých analytických metod.

2.1 Grafen oxid

Grafen oxid (GO) je jednoatomární vrstva, obsahující uhlík a kyslíkaté funkční skupiny, zejména hydroxylovou, karbonylovou, karboxylovou a epoxidovou. Má obvykle tmavě hnědou barvu, jednovrstvý je průhledný s jemným hnědým odstínem. Řadíme jej tedy mezi 2D materiály, protože můžeme měřit jeho délku a šířku, ale výšku ne. Uspořádaný je do hexagonálních sítí obsahující atomy uhlíku, na které může být horizontálně či vertikálně navázaná funkční skupina obsahující kyslík, přesněji na okrajích může být funkční skupina v jedné rovině s hexagony uhlíku, ale uvnitř se jedná o mimorovinnou vazbu kyslíku, popřípadě na něm navázaného vodíku. Strukturou je velmi podobný grafenu, využívá se také k jeho přípravě. Dle stupně oxidace se dají ovlivňovat vlastnosti výsledného materiálu, jako třeba elektrická vodivost, tepelná vodivost, Youngův modul, chemická reaktivita a další. Uhlík se zde vyskytuje v hybridizaci sp^2 i sp^3 , což je rozdílné oproti čistému grafenu, kde se vyskytuje pouze hybridizační stav sp^2 . Setkáváme se také s materiálem nazývaným redukovaný grafen oxid (rGO), kdy se původní grafen oxid za daných podmínek nebo použitím dané metody redukuje, zvýšíme tím poměr uhlíku a kyslíku, jinými slovy snížíme počet kyslíku a kyslíkatých funkčních skupin na minimum. Ideální grafen oxid je jednovrstvý, avšak obvykle se setkáváme i s dvouvrstvým a vícevrstvým. Nanomateriály se vyznačují vysokou hodnotou specifického povrchu, který je u grafen oxidu $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. [3-5]



Obrázek 1: Grafen oxid a redukovaný grafen oxid s ukázkou funkčních skupin a struktury [6]

2.1.1 Mechanické vlastnosti

Velmi důležitým parametrem pro následné aplikace je určení mechanických vlastností 2D uhlíkatého objektu. Mechanické vlastnosti mohou být popsány pomocí Youngova modulu - mechanická vlastnost, která měří pružnost pevného materiálu v tahu. Definuje vztah mezi napětím (síla na jednotku plochy) a deformací (proporcionální deformace) v materiálu v režimu lineární elasticity jednoosé deformace. Efektivní hodnota Youngova modulu pro jednovrstvý grafen oxid byla okolo 200 GPa [7], zatímco čistý jednovrstvý grafen dosahuje 1 TPa [8]. Také dochází ke zvýšení Youngova modulu pro dvou a vícevrstvý grafen oxid a pro částečně redukovaný grafen oxid, který se přibližuje strukturou a mechanickými vlastnostmi grafenu. Pokud je GO vícevrstvý a poměr uhlíku:kyslíku je přibližně 4:1, zvýší se Youngův modul na přibližných 450 GPa [9]. Vliv na pevnost materiálu má i stupeň funkcionalizace, kdy se modul pružnosti v tahu snižuje s přibývajícím procentuálním množstvím atomů uhlíku v hybridizaci sp^3 . Na druhou stranu funkcionalizace poskytuje mnoho výhod při tvorbě nanokompozitních materiálů. Zaleží i na struktuře materiálu, neboť grafen s židličkovým zakončením vrstev má vyšší hodnoty než struktura cikcak. Analogicky to platí pro GO. Youngův modul se snižuje i v závislosti na zvyšujícím se obsahu kyslíku, podstatným faktorem je výskyt poruch v grafen oxidu. [7-10]

2.1.2 Elektrické vlastnosti

Pro aplikaci je dalším důležitým parametrem stanovení elektrických vlastností. Ty mohou být popsány elektrickou vodivostí – elektrická vlastnost, která popisuje schopnost materiálu vést elektrický proud. Při jednotkovém napětí na koncích vodiče udává elektrická vodivost velikost průchozího elektrického proudu. Pokud je grafen oxid neredukovaný, řadíme jej mezi izolanty [12]. Je to kvůli vazbám mezi atomy a hybridizaci uhlíku. Dojde-li k minimální redukci grafen oxidu, elektrická vodivost se zvýší o několik řádů. Zredukovaný grafen oxid se vodivostí blíží jednovrstevnému a dvouvrstvému grafenu, které jsou skvělé elektrické vodiče. Pokud se jedná o vícevrstvý grafen, nastává překryv orbitalů a vzniká zakázaný pás. Přibližuje se tak grafitu, který je složen z mnoha grafenových vrstev, a je izolant. Analogicky to pro počet vrstev platí i pro grafen oxid. Proto byla snaha zjistit, jak nejlépe a nejefektivněji redukovat GO tak, aby měl co nejvyšší elektrickou vodivost. Jedním ze zjištěných způsobů je redukce koloidní suspenze exfoliovaného grafen oxidu ve vodě použitím hydrátu hydrazinu. Tímto postupem zvýšíme vodivost až o pět řádů na $200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [12]. [11-15]

2.1.3 Tepelné vlastnosti

Pro praktické využití je stanovení tepelných vlastností materiálů důležitým aspektem. Pro popsání tepelných vlastností může být použita tepelná vodivost. Ta je charakterizována množstvím tepla za časovou a plošnou jednotku, které může být vedeno jednotkou tloušťky materiálu, aby rozdíl teplot na obou koncích materiálu byl jeden stupeň. Podobně jako u elektrické vodivosti, tepelná vodivost je u neredukovaného GO velmi nízká. Na druhé straně grafen má jednu z nejvyšších tepelných vodivostí ve směru roviny ze všech známých materiálů. Tudíž redukce GO je nutným krokem ke zvýšení tepelné vodivosti a aplikaci v tomto směru. Dalším způsobem, jak provést redukci GO, je pomocí vysoké teploty (1000°C), jinak řečeno vyžeháním GO. Tímto způsobem dochází ke zvýšení tepelné vodivosti ve směru roviny materiálu, ale může se snížit ve směru kolmo na rovinu. Tento úkaz se využívá v materiálech, u nichž je to žádané. [14]

Ne ve všech případech je potřebná zvýšená tepelná vodivost. Někdy je potřeba tepelná izolace, například při zateplování budov. Další vlastností GO je zpomalování hoření a šíření žáru, což jsou také často žádané vlastnosti materiálu. [14]

Tabulka č. 1: Shrnutí a porovnání důležitých fyzikálních vlastností GO, rGO a grafenu

Vlastnosti	GO	rGO	Grafen
Youngův modul 1 vrstvý	175 GPa (40 % oxidace) [9] (207,6 ± 23,4) GPa [7] 250 GPa [11] 208 GPa [16]	340 GPa (20 % oxidace) [9] (250 ± 150) GPa [16]	(1 ± 0,1) TPa [8] 1,05 TPa (cikcak) [17] 1,086 TPa (židličkový) [17]
Elektrická vodivost	0,000061 S·m ⁻¹ [14] Izolant [11]	10330 S·m ⁻¹ [18] (3000 ± 500) S·m ⁻¹ [18] (6000 ± 500) S·m ⁻¹ [18]	6500 S·m ⁻¹ [15] 100000 S·m ⁻¹ [19] 13300 S·m ⁻¹ [9]
Tepelná vodivost po vrstvě	0.5–1 W m ⁻¹ K ⁻¹ [15]	61 W m ⁻¹ K ⁻¹ [15]	3000–5000 W m ⁻¹ K ⁻¹ [15] 3080–5150 W m ⁻¹ K ⁻¹ [19]

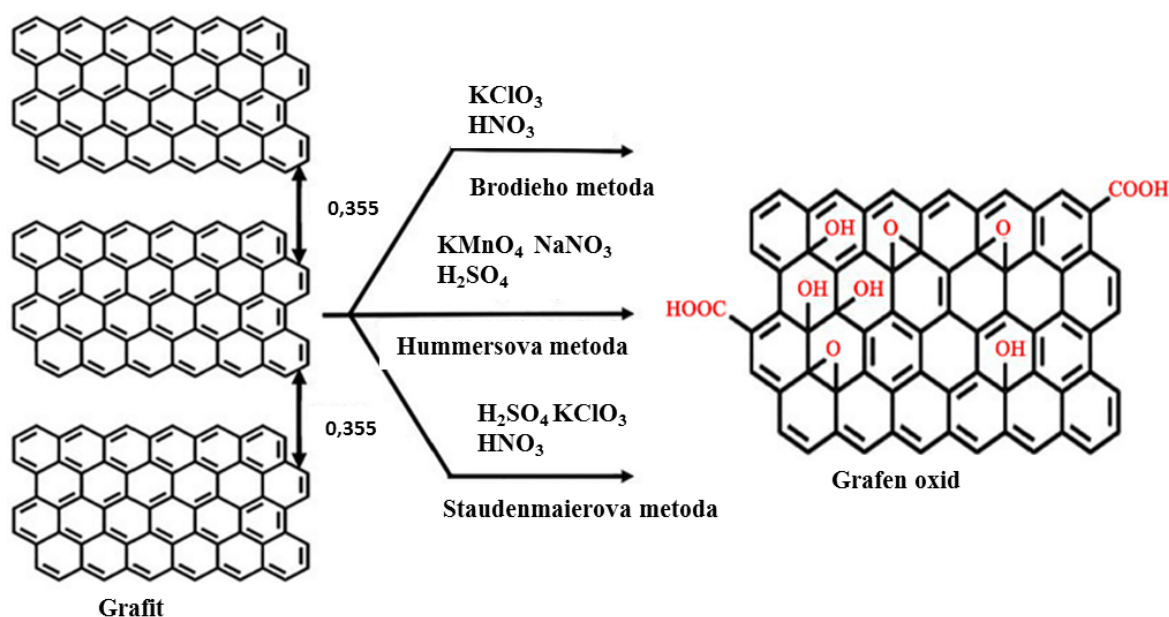
2.1.4 Příprava grafen oxidu

Nejlepší metodou pro přípravu grafenu s ohledem na čistotu produktu, by byla metoda bottom-up, kdy z jednotlivých atomů uhlíku by byla vytvořena jediná grafenová vrstva. Avšak tento postup je v průmyslové výrobě velmi nevýhodný pro nízký výtěžek, časovou náročnost a finanční náklady. Proto je nutné nalézt přijatelnou alternativu. Při metodách top-down, kdy větší materiály různými fyzikálně-chemickými metodami, jako jsou mletí, litografie, tepelné působení, chemická exfoliace, rozdělujeme na materiály o menší velikosti částic, popřípadě zmenšujeme zrna. Těmito postupy se můžeme dostat do škály nanometrů, ale nevýhodou těchto způsobů výroby je široká distribuce částic, jejich tvar a taky možnost poškození materiálu. [14, 20-22]

Grafen oxid se obvykle připravuje metodou exfoliace z grafitu. Exfoliace je stav, kdy jednotlivé vrstvy grafitu neudrží van der Waalsovy síly pospolu, a materiál se tedy rozdělí na ideálně jednotlivé vrstvy. Obvykle ale nastává stav, kdy se materiál exfoliuje, ale ne delaminuje, což znamená, že mohou zůstat skupinky několika vrstev na sobě. Záleží na

zvolené metodě a na podmínkách exfoliace. Požadovaná je celková delaminace, což jsou rozdispergované jednotlivé vrstvy grafen oxidu, které se neshlukují a nespojují. [14, 22]

První syntéza grafen oxidu je přisuzována Brodiemu, Staudenmaierovi a dvojici Hummersovi a Offemanovi. Všichni výše zmínění získali grafen oxid z grafitu různými oxidačními technikami s následným oddělením vrstev. Rozdíly v použitých chemikáliích jsou ukázány na obrázku 2. Hummers a Offeman vylepšili původní dvě techniky, aby měly větší bezpečnost a menší náročnost. V této metodě preferují jako oxidační činidlo manganistan draselný, namísto dříve používaného chlorečnanu draselného, neboť při použití chlorečnanu vznikal jedovatý oxid chloričitý. Také nahradili kyselinu uhličitou uhličitánem sodným, aby raději vznikala kyselina uhličitá při tomto procesu, než aby byla použita jako rozpouštědlo. Hummersova metoda, nebo její jemně modifikovaná verze, se nejčastěji využívá pro produkci GO, protože je bezpečnější a méně chemicky náročná než ostatní. Avšak zde vzniká při 50 °C výbušný oxid mangančitý, takže pro průmyslovou výrobu je to neefektivní. [14]



Obrázek 2: Schéma přípravy grafen oxidu chemickou oxidací dle Brodieho, Hummerse a Staudenmaiera [23]

Metoda založená na principu Hummersovy metody, jakkoliv pozměněná, zlepšená nebo jen s jinými chemikáliemi, se označuje jako modifikovaná Hummersova metoda, avšak terminologicky to není ošetřeno a tento název není jediný správný, pouze poukazuje na podobnost procesu. Obecně se vstupní materiál (obvykle grafit, grafitové vločky nebo práškový grafit) umístí do vhodného rozpouštědla, obvykle se jedná o kyselinu sírovou,

fosforečnou nebo směs kyselin, a přidá se silné oxidační činidlo, obvykle hypermangan. Dále se směs zředí vodou (demineralizovanou nebo destilovanou) a přidá se peroxid vodíku, který odstraní všechny kovové ionty. Vznikne žluto – hnědá hmota, kterou necháme usadit. Dále následují kroky dekantace, přidání zředěné chlorovodíkové kyseliny, abychom dostali z grafen oxidu kovové částice, a odstředění v centrifuze. Opakujeme do té doby, dokud nemá výsledný produkt požadované pH, obvykle neutrální. [14]

Každý si tento postup upravuje podle svých potřeb. Samozřejmě volba chemikálií i vstupního grafitu, jeho velikost, druh, obsah vedlejších látek a další vlastnosti ovlivní výsledný produkt. Některé laboratoře využívají metodu navrženou Kovtyukhovem a spol. [14], kdy grafitový prášek necháme předem umístit do peroxodisíranu draselného a oxidu fosforečného, a poté postupujeme jako u Hummersovy metody. Další způsob je modifikovat grafit a rozšířit jeho mezivrstevní vzdálenosti, a to použitím silných oxidačních činidel nebo zahříváním. Delaminace je poté daleko snazší. Jiným způsobem je tzv. „vylepšená Hummersova metoda“, kde namísto dusičnanu sodného použijeme kyselinu fosforečnou a větší množství manganistanu draselného. Tento postup nevytváří toxické zplodiny, nabízí lehkou regulaci teploty a vznikající GO má vyšší stupeň oxidace. [14]

V poslední době je snaha vytvořit další postupy pro výrobu GO. Velké filmy GO byly vyrobeny za použití stacionární oxidace. Filmy vytvořené Hummersovou metodou jsou totiž menší než původní materiál, protože při míchání a navázání funkčních skupin obsahujících kyslík dochází k fragmentaci materiálu na menší kousky. Pro vznik větších vloček GO porovnatelných s velikostí vstupního grafitu se Hummersova metoda používá bez neustálého míchání. Takto vzniká 3D koordinovaná struktura, kterou následně pomocí jemného míchání nebo zatřesení rozdělíme na velké vrstvy GO. Větší vrstvy GO mají uplatnění při tvorbě kompozitních materiálů. [14]

2.1.5 Redukce grafen oxidu

Grafen oxid byl původně vytvořen jako levnější a méně náročná alternativa grafenu. Avšak mnoho vlastností má grafen oxid odlišných od grafenu, a to kvůli přítomnosti funkčních skupin a hybridizaci sp^3 . Proto je nutné grafen oxid redukovat, abychom se zbavili většiny těchto funkčních skupin a přiblížili se vlastnostem a struktuře grafenu. Byly vedeny rozsáhlé výzkumy, jak tento problém vyřešit a vyredukovat GO. Vědci přišli na mnohé způsoby, mezi které patří termální, chemické a elektrochemické, z nichž každý vede k jiné morfologii,

elektrickým vlastnostem, stupňům redukce, vodivosti a další. Klíčové faktory redukce GO jsou poměr C/O u produktu, zacelení poruch způsobených oxidací, selektivita funkčních skupin, volba chemikálií co nejméně náročných pro životní prostředí a samozřejmě ponechání nebo ještě lépe zlepšení mechanických, elektrických a bariérových vlastností a vodivosti GO. [14]

Redukce GO termální cestou spočívá v odstranění kyslíkatých skupin, které odcházejí jako oxid uhličitý a uhelnatý při daných teplotách. Spolu s nimi může odcházet i voda ve formě páry. Termální redukce může být uskutečněna tepelným žháním v bezkyslíkaté atmosféře při zvýšených teplotách nebo méně konvenční metodou, třeba ozařováním GO prášku mikrovlnami nebo redukcí GO filmů pomocí vysoko intenzitního světelného záření. Redukci lze také provést přidáním chemikálií, obvykle redukčních činidel. Tento způsob je velmi využíván a seznam chemikálií, které způsobí redukci je velmi obsáhlý. Používá se hydrazin, hydridy kovů a halogenvodíkové kyseliny. Redukovaný grafen oxid se dá získat také skrze fotokatalyzační reakce. Příkladem této metody je použití UV záření na katalyzátor v podobě oxidu titaničitého, který má fotokatalytické účinky. [14]

Elektrochemická redukce je možná a není k ní potřeba žádných chemikálií. Reakce je způsobena elektronovou výměnou mezi GO a elektrodami. V poslední době byly objeveny efektivní látky způsobující redukci GO a zároveň jsou to látky šetrné k životnímu prostředí. Příklady těchto látek jsou kyselina askorbová, sacharidy, aminokyseliny a mikroorganismy. Každá metoda má své výhody i nevýhody. [14]

2.1.6 Využití grafen oxidu a redukovaného grafen oxidu



Obrázek 3: Pár příkladů využití GO a rGO v praxi [24]

GO a rGO mají uplatnění v mnoha odvětvích, jejich aplikací v praxi je celá řada.

Transport plynů

Díky struktuře GO a záporně nabitému povrchu má výjimečně dobrou schopnost nepropouštět plyny, propustí jen ty, které se vlezou do mezery v hexagonální síti. Díky tomuto atributu se GO hojně využívá do neprodyšných nebo selektivně propustných kompozitních membrán. V kompozitech se dá plnivo částečně uspořádat do námi požadované struktury a tvaru, a tak se dá vytvořit klikatá cesta pro molekulu plynu, tím můžeme vytvořit částečně propustnou membránu, která bude selektivní třeba ve velikosti průchozích molekul. [14]

Jedním z příkladů je vytvoření nanokompozitu rGO s polyamidem ve formě filmů. GO byl vytvořen modifikovanou Hummersovou metodou a dále byl hydrát hydrazinem redukován na rGO, redukce probíhala ve vodném roztoku. Polyamid (PA) typu 1010 spolu s FPA byly v poměru 4:1 spojeny ve stavu, kdy jsou nad bodem varu, ale nevypařují se mimo soustavu.

Zahřívání a mísení probíhalo v rozpouštědle *N* – methyl – 2 – pyrrolidonu po dobu jednoho dne. Dále se přidalo požadované množství rGO a další 2 hodiny se směs zahřívala a homogenizovala. Roztok se poté nalil na skleněný substrát, po odstranění filmu ze skla, nesmí se rozpadnout, prokazoval zvýšenou neprodyšnost, zlepšenou mechanickou sílu, termální stabilitu, ohnivzdornost a adhezi. Pouhá 3% rGO v nanokompozitu prokazují 47% snížení v propustnosti kyslíku a 21% snížení permeability vodní páry. Tohle všechno je přisuzováno klikaté cestě, jež musí molekuly plynu podstoupit, což by se dalo využít, protože polyamid je často používaný plast, který trpí na průchod plynů a absorbování vlhkosti. [14]

Čištění vod

Díky své propustnosti vody a stabilitě v ní se GO dá využít jako adsorbent nečistot. Bez modifikace pohlcuje GO různá barviva, například methylenovou modř. Nevýhodou čistého GO ve vodním prostředí je jeho zvětšující se mezivrstevní prostor, z tohoto důvodu nemůže být využit k desalinaci vody, protože většina solí ve vodě projde skrze tento prostor a zachytí se mizivá část. Jednou z možností je umístit GO do polymerové matrice, ve které GO bude mít požadované mezirovinné vzdálenosti, aby soli zachytil. Příkladem je vložení nanofilmů GO do epoxidu, kdy mezirovinná vzdálenost byla 0,98 - 0,64 nm. Při snížení mezivrstevních vzdáleností se opravdu snížila propustnost solí, až při $d = 0,64$ nm byla nepropustnost solí 100%, nebyla totiž zjištěna přítomnost iontů solí v prošlé vodě. Dala by se tedy z epoxidu udělat vrstva filtru/membrány v čističkách odpadních vod, kdy by se při průchodu touto vrstvou adsorbovali všechny nebo alespoň velká část iontů solí. Mohl by to být jeden z kroků čištění vod v čističkách odpadních vod. [14]

Elektronika

V kapitole elektrické vlastnosti jsme si uvedli, že přidání rGO do polymerních matric výrazně zlepšuje jejich elektrickou vodivost. Kompozity GO a polymeru i rGO a polymeru se tedy dají využít jako superkondenzátory, tranzistory, elektronika v automobilovém průmyslu, v letectví a ve vesmírném průmyslu. Vědci se snaží přijít na využití rGO v lithiových bateriích. rGO ve tvaru skládaného listu pokryté oxidem cíničitým by se mohl použít jako elektroda. Pokud je vrstva příliš velká, dochází ke snížené migraci litných iontů a elektronů, což zamezuje elektrochemické reakci mezi aktivním materiálem a lithným iontem. Zatímco skládaná elektroda nabízí nové cesty elektronům a vestavěné mezery poskytují možnost pohybu lithných iontů. Také se u skládané elektrody zvýšil odpor až o 5,6 %, což prokazuje podobnou elektrickou vodivost ve směru roviny jako u plochých filmů. rGO elektroda byla

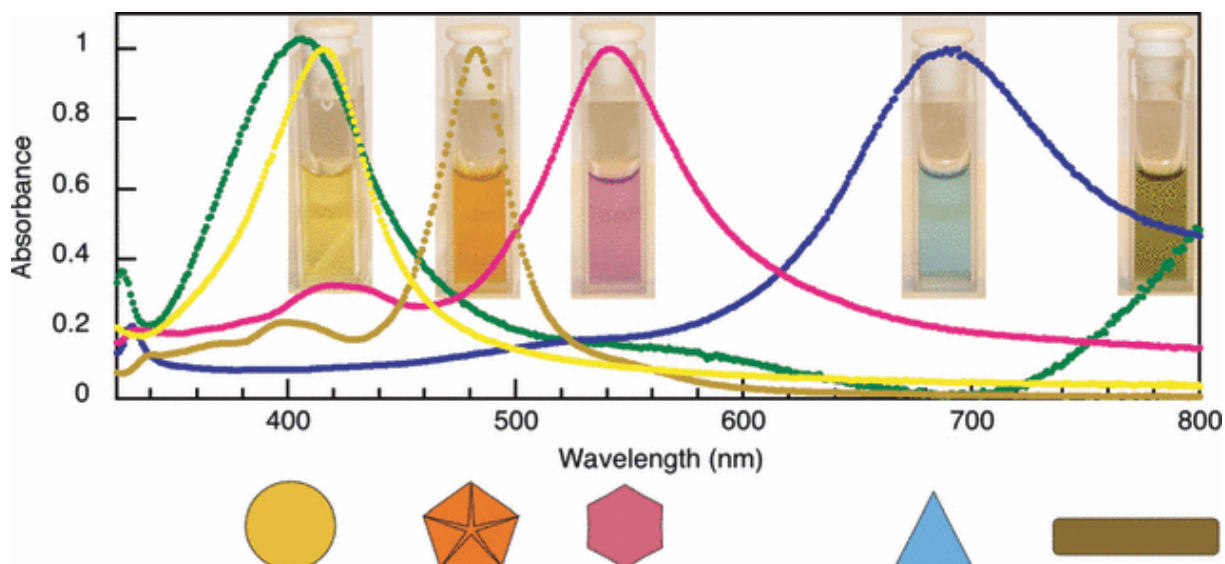
použita jako anoda a testována v kombinaci s katodou z oxidu lithno – kobaltitého. Tato kombinace si udržela 89,2 % původní kapacity po 200 cyklech, a proto by se mohla potencionálně využívat v přenosných komerčních zařízeních, jako jsou telefony, tablety a laptopy. [14, 25]

2.2 Nano-stříbro

Nanočástice stříbra jsou využívány pro jejich antimikrobiální účinky. Historicky se stříbro již ve starověku využívalo k zachování potravin a léčbě infekčních chorob. Kromě toho přidáním do matric zlepšují mechanické a elektrické vlastnosti, u mechanických ale jen do určitého procenta obsahu. Při vyšším obsahu začínají částice aglomerovat a jejich přítomnost materiál neposiluje, ba naopak. Zajímavým úkazem u nanočástic je jejich odlišná barva od velkoobjemových částic. Stříbro je normálně lesklé s šedobílou barvou, ale jeho nanočástice vykazují oranžovou, žlutou až do růžové barvy. Závislost zbarvení na velikosti částic je zobrazena na obrázku 2. Kromě změny barvy při velikosti částic dochází ke změně zbarvení i při různých tvarech nanočástic stříbra, je zobrazen na obrázku číslo 3. Další často spekulovanou vlastností stříbra je jeho toxicita. Z historie je známo mnoho případů otravy ze stříbra, které se obvykle projevovaly zmodráním částí organismu. V současnosti se provádí výzkumy o toxicitě nano-stříbra, a bylo prokázáno, že stříbrné kationty jsou cytotoxické. U nanočástic je cytotoxicita *in vitro* přisuzována redukci glutathionu [26], který je antioxidant. Z tohoto důvodu se zvyšuje přítomnost reaktivních forem kyslíku, které způsobují poškození buněk, DNA a mohou způsobit i nekrózu. Stále je potřeba přesnější dokumentace případné toxicity nanočástic neutrálního stříbra na organismus. Samozřejmě u předávkování koloidním stříbrem je toxicita zjevná. [26-30]



Obrázek 4: Nanočástice stříbra se zvětšující velikostí částic zleva doprava [31]



Obrázek 5: Různé tvary nanočástic stříbra s jejich typickou vlnovou délkou změřeno na UV/VIS spektrometru [32]

2.2.1 Příprava nanočástic stříbra

První metodou výroby nanočástic stříbra byl získán koloidní roztok. Tento způsob řadíme do Top-down metod. Kromě něj zde řadíme fyzikální metody, které jsou obvykle založené na působení různé síly nebo energie na dané těleso, čímž dochází ke zmenšení jeho částice. V současnosti se rozvinula výroba nanočástic stříbra. Stále se využívají fyzikální metody, ale vedle nich se objevují chemické syntézy, které jsou řazeny do metod Bottom-up, a nejnovější je použití biosyntézy. Tedy dnes se dají nanočástice stříbra získat mnoha způsoby i

s regulovanou distribucí částic, velikostí částic, povrchem i tvarem. V další části jsou rozvedeny příklady pro výše zmíněné druhy syntéz. [29]

Chemická redukce je zvolena jako příklad chemické metody. Jako prekurzor byl použit dusičnan stříbrný. Redukční činidlo byl tetrahydridoboritan sodný, který se pro chemickou redukci dusičnanu stříbrného používá nejběžněji. Dále byl použit dodecylsíran sodný jako stabilizátor nanočástic. Tento proces je ovlivněn poměry vstupních látek, protože pokud použijeme málo stabilizátoru nebo redukčního činidla, pravděpodobně dojde k aglomeraci nanočástic stříbra. Pokud je použit dostatek tetrahydridoboritanu sodného, vzniklé nanočástice jsou dobře dispergovány. [29, 33-34]

Třetí popsaná výroba je použití lipového extraktu jako redukčního a stabilizačního agenta. Jako prekurzor bude shodně s předchozí metodou použit dusičnan stříbrný. Za pomoci pH, koncentrace dusičnanu stříbrného, teploty, objemu lípy a rychlosti míchání můžeme docílit požadované velikosti. Po biosyntéze jsou výsledné částice obaleny organickou částí ze substrátu, ve kterém částice vyrostly, v tomto případě tedy pozůstatky lipového extraktu. Obrovskou výhodou tohoto procesu je nízká cena, není potřeba chemikálií, tudíž proces není škodlivý pro životní prostředí, biosyntéza je jednoduchá a reprodukovatelná. Biosyntézu lipovým extraktem byla vybrána, protože stejná rostlina byla použita pro výrobu nanočástic stříbra použitých pro modifikaci GO. [35]

2.2.2 Praktické využití nanočástic stříbra

Antimikrobiální schopnosti stříbra nalézají uplatnění v mnoha odvětvích. Jedná se o lékařství, textilie, potravinové obaly, zemědělství, životní prostředí, průmysl, čištění vody a plastové obaly. Výhodou je velmi nízká úroveň uvolňování stříbrných částic do daného produktu a přímo nepotvrzená toxicita nanočástic. Pro zlepšení elektrických vlastností se využívá v solárních článcích, mikroelektronice a v polovodičích. Využívají se také jako katalyzátory chemických reakcí, protože mají vysoké hodnoty specifického povrchu. [29, 36-37]

2.3 Grafen oxid modifikovaný nanočásticemi stříbra

2.3.1 Využití

Jak je již zmíněno, nanočástice stříbra mají antimikrobiální účinky, které při přidání do matrice či jiných látek poskytují. Proto nalezne modifikovaný GO a rGO aplikaci v lékařství, čištění vod, elektrochemii, fotokatalyzaci, jako plnivo do polymerů a v elektronice.

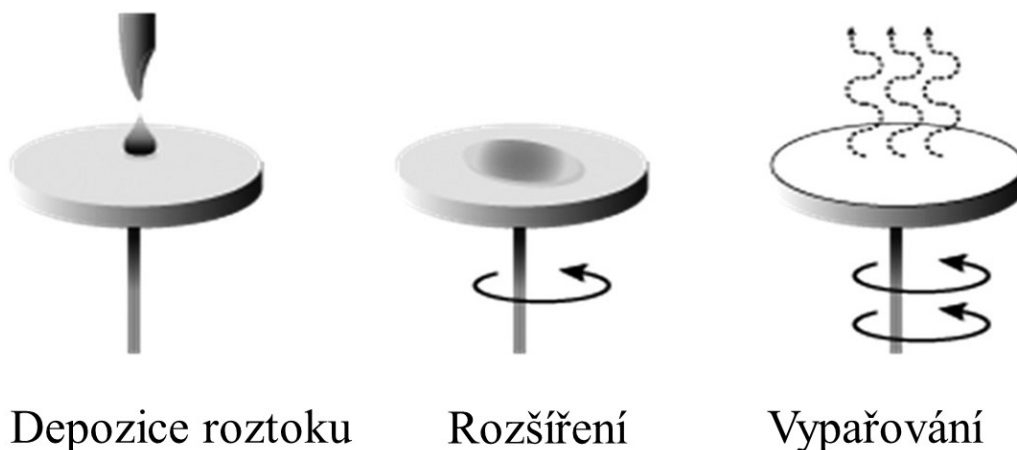
Potenciálně by se mohl používat do dozimetřů, biosenzorů, proti některým druhům rakoviny, jako náplň do baterií, na snížení cytotoxicity některých kompozitů a naskýtají se další možnosti. [38-43]

2.4 Metody příprav tenkých filmu

Tenké grafen oxidové filmy se dají připravit mnoha způsoby. Typicky se vícevrstvý GO umístí na rigidní nebo ohebnou podložku, přičemž se kontroluje tloušťka filmu a kvalita procesu umístění. Dále bude uvedeno pár metod přípravy tenkých filmů i porovnání výhod a nevýhod jednotlivých způsobů. Patří zde například elektroforetická depozice, spin a spray coating, dip coating a transférový tisk. [44]

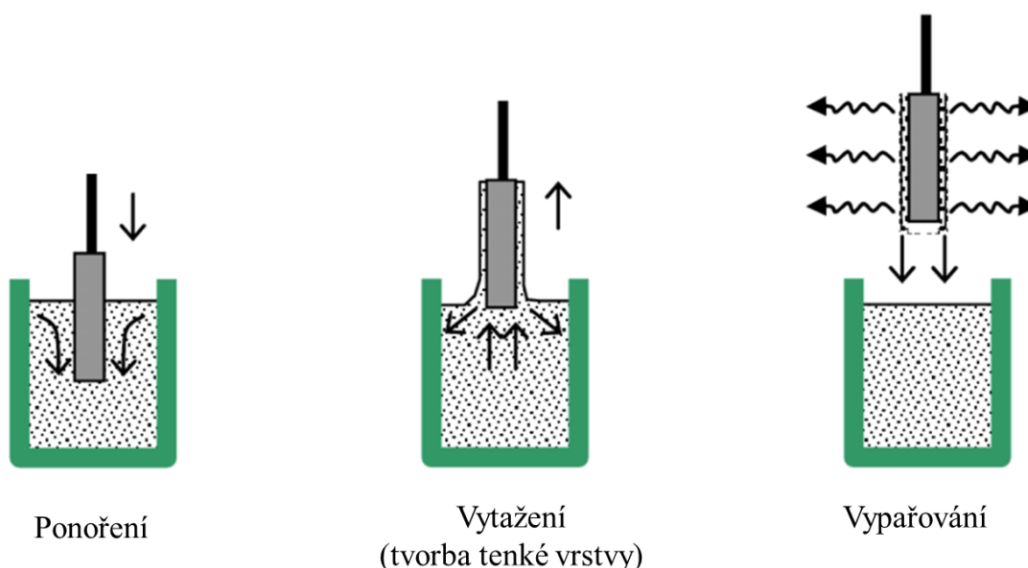
Elektroforetická depozice zahrnuje širokou škálu průmyslových procesů, kde koloidní částice suspendované v kapalném médiu migrují pod vlivem vnějšího elektrického pole a ukládají se na elektrodu. Grafen oxidové filmy byly nedávno touto metodou připraveny, a to tak, že GO destičky pod vlivem stejnosměrného napětí migrovaly v suspenzi směrem k anodě. Faktory ovlivňující kvalitu a rychlost depozice jsou koncentrace GO suspenze, velikost vloženého napětí a vodivost substrátu. Tloušťka filmu je ovlivněna dobou depozice a barva filmu se z průhledné až světle hnědé mění v tmavší odstíny hnědé, odstín záleží na počtu vrstev GO. Výhodami metody jsou rychlá depozice, kontrolovatelnost tloušťky filmu a jednoduchost škálování. Na druhou stranu nevýhodou této metody je nekontrolovatelnost kvality vrstvení a potřeba elektricky vodivého substrátu. [44]

Spin coating (obrázek 6) je jedna z nejpobulárnějších a nejvhodnějších metod pro tvorbu tenkých filmů na rovných substrátech. Princip spočívá v nanesení roztoku na substrát, který se otáčí kolem své osy velmi vysokou rychlostí, což způsobuje rovnoměrné rozložení roztoku na substrátu, navíc přebytečná část steče dolů. Z povlaku se odpaří rozpouštědlo a vzniká požadovaná vrstva. Její tloušťka se dá regulovat pomocí série rotací s jinými otáčkami substrátu a záleží i na koncentraci GO v roztoku. Spray coating je velmi podobná metoda, akorát roztok spolu s inertním plynem je stlačen a nanesen na substrát. Nevýhodou je agregace částic a možné zvlnění filmu. [44]



Obrázek 6: Schéma spin coatingu [45]

Dip coating (obrázek 7) je další oblíbená metoda pro tvorbu tenkých filmů. Skládá se ze tří kroků. Prvním je ponoření substrátu do nádoby, ve které je obsažený materiál pro tvorbu filmů, v tomto případě GO. Druhým krokem je vytáhnutí pokrytého substrátu z nádoby. Třetím krokem je zbavení se zbytku rozpouštědla z povlaku. Tloušťka filmu je v tomto procesu regulována změnou doby jednotlivých kroků. Pro předejití nerovností (skládání) filmu se dá použít modernizovaná metoda založená na dip coatingu, kdy jsou na sebe střídavě kladeny pozitivně a negativně nabitě listy rGO. Tento postup využívá elektrostatické interakce mezi opačně nabitými rGO vrstvami, což umožňuje přípravu vícevrstvých filmů s volitelnou tloušťkou, elektrickým odporem a transmitancí. [44]



Obrázek 7: Schéma dip coatingu [46]

Transférový tisk je metoda umožňující přenos části z filmu z jednoho substrátu na zvolené místo na jiném substrátu. Film rGO vytvořený vakuovou filtrací na membráně filtru byl přenesen na předem upravený křemenný podklad. Po rozpuštění membrány, žíhání a grafitizaci při vysokých teplotách se získá tenký film. [44]

2.5 Použité analytické metody

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je nedestruktivní analytická metoda zabývající se měřením infračerveného záření absorbovaného nebo odraženého od vzorku. Absorpce IR záření je zapříčiněna změnou vibračního nebo rotačního stavu molekul. Primárně se určují vibrační přechody v molekulách. Při měření musí u vzorku docházet ke změně dipólového momentu molekul, popřípadě atomů. Z měření získáme údaje o transmitanci, resp. absorbanci v závislosti na kmitočtu. Tyto údaje nás informují o funkčních skupinách obsažených v molekulách, o konstituci molekul a o jejich interakci. Lze měřit pevné (maximálně 2 cm na výšku), práškové, kapalné i plynné vzorky. [47]

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda pro určení kvantitativní a kvalitativní fázové analýzy. K tomu se používá rentgenové záření, což je elektromagnetické záření o vlnových délkách v řádu 10^{-10} m, kvůli své krátké vlnové délce má vysokou energii. Využívá se spíše charakteristického záření, které je typické pro daný kov, z něhož je vyrobena antikatoda. Navíc charakteristické záření je monochromatické, což je pro tuto metodu velmi důležité. Při vyhodnocení se používá záznam závislosti intenzity na úhlu 2θ . Z hodnot úhlů se dají pomocí Braggovy rovnice, která se uvádí ve tvaru $n\lambda = 2d \cos \theta$, vypočítat mezirovinné vzdálenosti. V rovnici je n řád difrakce, λ je vlnová délka rentgenky, d je mezirovinná vzdálenost a θ je výše zmíněný úhel. Tyto hodnoty a jejich intenzity se porovnávají s blueprints jednotlivých karet, a jejich pomocí určíme, o jakou fázi se jedná. Kromě fáze se ze záznamu dá určit velikost krystalitů a krystalinita. [48] Pro výpočet velikosti krystalitů se používá Scherrerova rovnice $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ [49], kde d je velikost krystalitu, k je tvarový faktor, λ je vlnová délka dopadajícího rentgenového záření, β je šířka píku v polovině maximální výšky a θ je úhel difrakce. [50]

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF) se používá pro kvalitativní a kvantitativní analýzu prvků obsažených ve vzorku. Každý atom, který je vnějším zdrojem, v tomto případě spektrem rentgenového záření, excitován ve vnitřních slupkách elektronového obalu, vyzáří fotony o charakteristické vlnové délce, resp. energii. Vyzářené fotony jsou z přechodů

elektronů z vyšších slupek na nižší, a skupina těchto přechodů vytváří sérii, dle které se ze vzdáleností, jednotlivých elektronových posunů a energií záření dá určit, co je tento atom za chemický prvek. Tato metoda se také využívá pro kvantitativní analýzu. Výhodou XRFS je její rychlost a nenáročnost přípravy vzorku. Dají se měřit filmy, pevné i kapalně látky, a můžeme analyzovat i stopové prvky s koncentrací ppm. [51]

Světelná mikroskopie (LM) je zobrazovací metoda, která umožňuje vidět objekty, které bychom okem neviděli. Mikroskop má sadu objektivů pro různé hodnoty přiblížení a lze pohybovat se vzorkem i se stolcem, kde je umístěn. To vše abychom měli ostrý obraz a vhodné umístění vzorku. Využívají se dva rozlišné režimy zobrazení, a to reflexní a transmisní. Reflexní spočívá v měření intenzity světla, které se odrazí od povrchu vzorku. Zatímco v transmisním prochází světlo skrze vzorek, což se využívá u průsvitných nebo tenkých vzorků. Kvůli povaze světla je maximální zvětšení limitováno, což nelze zvýšit ani lepšími čočkami. Při zkoumání objektu můžeme použít metody světlého pole (BF) a tmavého pole (DF). BF se používá pro barevné nebo pigmentované vzorky s vysokým kontrastem. U BF nejsou měněny vlastnosti světla polarizačními filtry ani jinými filtry. Je to jedna z nejjednodušších zobrazovacích metod. Zatímco u DF se zvyšuje kontrast u vzorku, používá se například pro transparentní objekty. Principem je blokáce středového světelného paprsku, čímž vzniká dutý kužel světla, který prochází spíše okolím kuželu. Tato metoda nedává informace o vnitřní struktuře preparátu, spíše o jeho hranách, hranicích a obrysech. [52-53]

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je metoda zkoumající morfologii vzorku. Využívá primárního elektronového svazku, který se nejprve získá termoemisí nebo působením elektrického pole, následně urychlí na anodě, dále se pomocí elektrostatických nebo elektromagnetických čoček fokusuje na co nejúžší svazek. Maximální použité urychlovací napětí je 30 kV. Svazek by měl mít také co nejvyšší elektrický proud. V komoře, kde dochází nejen k pohybu elektronového svazku, musí být po celou dobu ve vakuu. Vlnová délka elektronů je v oblasti rentgenového záření, takže elektrony pronikají hlouběji než pouze na povrch. Dochází k interakci s povrchem, což může být pružná nebo nepružná srážka. Při pružné srážce interaguje elektron obvykle s jádry atomů. Při tom se mění směr pohybu elektronu, ale zachovává si svou mechanickou energii. Elektrony procházející tímto procesem se detekují jako BSE. Při nepružné srážce se mění směr pohybu i mechanická energie. Ta postupně klesá, neboť je předávána dalším elektronům, s nimiž interaguje elektron z primárního svazku. Při předání energie dochází k excitaci elektronu v elektronovém obalu nebo k úplnému uvolnění z obalu. Skupina uvolněných elektronů z obalů se detekuje jako SE.

Při excitaci elektronu se na jeho místo dostává elektron z vyšší slupky obalu, a při tomto vyzařuje foton charakteristického rentgenového záření. Mimo všechny tyto interakce se mohou uvolnit také Augerovy elektrony. Vše je detekováno a informace jsou použity pro celkový obraz vzorku. Mikroskop lze také nastavit na obraz zprostředkovaný danými elektrony, například módy BSE a SE. Kromě topografie může být skenovací elektronový mikroskop použitý také k prvkové analýze vzorku. Tento postup se nazývá prvková analýza EDS a jsou zde zkoumány výše zmíněné excitované elektrony a jejich charakteristické rentgenové záření odpovídající jednotlivým prvkům, protože má danou vlnovou délku, resp. energii. [54-56]

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je metoda zkoumající strukturu objektu. Principem je průchod vysokoenergetického svazku elektronů skrze materiál, tudíž materiál musí být velice tenký, aby elektrony neabsorboval. Díky interakcím elektronů s materiálem můžeme pozorovat krystalické struktury, dislokace, vazby mezi zrna, přítomnost jiných atomů, další defekty a růst vrstev. Elektrony jsou podobně jako u SEM získány obvykle termoemisí, následně urychlovány katodou, korigovány elektromagnetickými čočkami a obsah komory se nachází ve vakuu. Zde se používá vyšší urychlovací napětí, a to až 200 kV. Díky vlnové délce elektronů je tato metoda schopna rozlišovat ve struktuře i jednotlivé atomy, a tedy zprostředkovává velmi přesný záznam struktury materiálu, který pozorujeme nepřímo, protože je zachycen na fluorescenčním stínítku. [57-59]

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda, při které jsou zkoumány tepelné vlastnosti materiálů. Využívá se pro stanovení teplot tání, skelných přechodů, krystalizaci a změny způsobené teplotou. Standardní rozsah teplot bývá od -100 °C do 600 °C. Při měření se používá konstantní rychlost ohřívání, popř. chlazení, dvou nádob, z nichž jedna je prázdná (referenční) a ve druhé je vzorek. Řídící jednotka celou dobu zajišťuje konstantní rychlost ohřevu obou nádob. Protože obsah nádob je jiný, pozorujeme odlišnosti v tepelném toku, vzorek má totiž dané složení a může podléhat fázovým změnám. Měří se tedy rozdíl v tepelných tocích do každé nádoby. [60]

3. Experimentální část

3.1 Seznam chemikálií

Kyselina sírová, H_2SO_4 , zakoupena od MACH CHEMIKÁLIE spol. s r. o., CAS: 7664-93-9, použita v původním stavu

Kyselina trihydrogen fosforečná, H_3PO_4 , zakoupena od MACH CHEMIKÁLIE spol. s r. o., CAS: 7664-38-2, použita v původním stavu

Peroxid vodíku, H_2O_2 , zakoupen od MACH CHEMIKÁLIE spol. s r. o., CAS: 7722-84-1, použit v původním stavu

Manganistan draselný, KMnO_4 , zakoupen od Sigma Aldrich, CAS: 7722-64-7, použit v původním stavu

Grafit Sigma Aldrich č. 282863, prášek $< 20 \mu\text{m}$, syntetický, CAS: 7782-42-5

Dusičnan stříbrný, AgNO_3 , zakoupen od Sigma Aldrich, CAS: 7761-88-8, použit v původním stavu

Lipový čaj z lékárny Dr. Max

Demineralizovaná voda připravená pomocí Millipore Simplicity UV při rezistivitě $18,2 \text{ M}\Omega$, koncovém filtru $0,05 \mu\text{m}$ a průtoku $0,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$

Redukovaný grafen oxid (rGO), věnoval Dr. Rune Wendelbo z firmy ABALONYX AS z Osla v Norsku

3.2 Seznam přístrojů a zařízení

Analytické přístroje

Pro charakterizaci materiálu byly zvoleny následující analytické přístroje.

Rentgenový práškový difraktometr RIGAKU ULTIMA IV

- Zdroj záření - Cu Ka
- Bragg-Bretano fokusace
- Metoda paralelního svazku

- D/tex – ultra high speed detektor
- Transmisní metoda s využitím kapiláry

Rentgenově fluorescenční spektrometr RIGAKU Supermini200

- Prvková analýza od kyslíku po uran
- Vlnově disperzní rentgenová fluorescence
- Vzduchem chlazená 200 W Pd anoda, dvanácti pozicový autosampler, LiF (200) a PET krystaly
- Vakuum zajištěno rotační pumpou

Světelný mikroskop OLYMPUS BX 50

- Optická soustava – univerzální soustava s mezizobrazením v nekonečnu
- Zdroj osvětlení – halogenová žárovka
- Zaostrování – pohybem stolku
- Zvětšení objektivů: 10x, 20x, 50x, 100x
- Observace v tmavém poli (DF) a světlém poli (BF)
- OLYMPUS stream software

Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Scientific, USA)

- Možnost měření ATR techniky (technika zeslabeného odrazu) s volbou mezi dvěma ATR nástavci (nástavce s diamantovým a křemíkovým krystalem)
- Možnost měření v plynové kyteti
- Přístroj měří ve střední infračervené oblasti ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- Interferometr Vectra umožňuje systému Nicolet 6700 spektrální rozlišení až do $0,09 \text{ cm}^{-1}$
- Standardní spektrální rozlišení spektrometru je $0,4 \text{ cm}^{-1}$
- Spektra jsou měřena, zpracována a vyhodnocována ve variabilním softwaru Omnic®

Skenovací transmisní elektronový mikroskop JEOL JSM-7610F Plus s EDS mikroanalyzátozem, in-situ AFM s korelačním modelem

- Schottkyho katoda s ultra vysokým rozlišením
- hodnota rozlišení na modelovém vzorku při 1 keV - 1,25 nm; při 15 keV - 0,6 nm

- detektory sekundárních (SE) a zpětně odražených (BSE) elektronů
- detektor na průchod elektronů; při urychlovacím napětí 30 keV je rozlišení 0,5 nm
- EDS mikroanalyzátor Aztec Live (Oxford Instruments) pro mapování chemického složení
- mikroskopie atomárních sil (AFM) s možností in-situ korelace s obrazem ze SEM
- příprava cross-section řezů, tenkých fólií a odprašování povrchu vzorku na Gatan PIPS II 695

Skenovací elektronový mikroskop Quanta 450 FEG od firmy FEI

- SE, BSE, WDS a EDS detektory
- Urychlovací napětí od 200 V do 30 kV
- Zvětšení 6 - 1000000 x
- Vakuum zajišťováno turbomolekulární pumpou

Transmisní elektronový mikroskop JEOL JEM-2100

- Urychlovací napětí: 200 kV
- Elektronová tryska: LaB₆
- Bodové rozlišení 0,25 nm
- Elektronová difrakce: SAED, CBED, NBED
- Energiově disperzní mikroanalýza (EDX)
- STEM jednotka

Zařízení použitá v experimentální části

Přesné váhy Ohaus Pioneer PA512

- Citlivost: 0,01 g
- Váživost: 510 g
- Externí kalibrace

Ultrazvuková čistička s chlazením BANDELIN SONOCOOL (255)

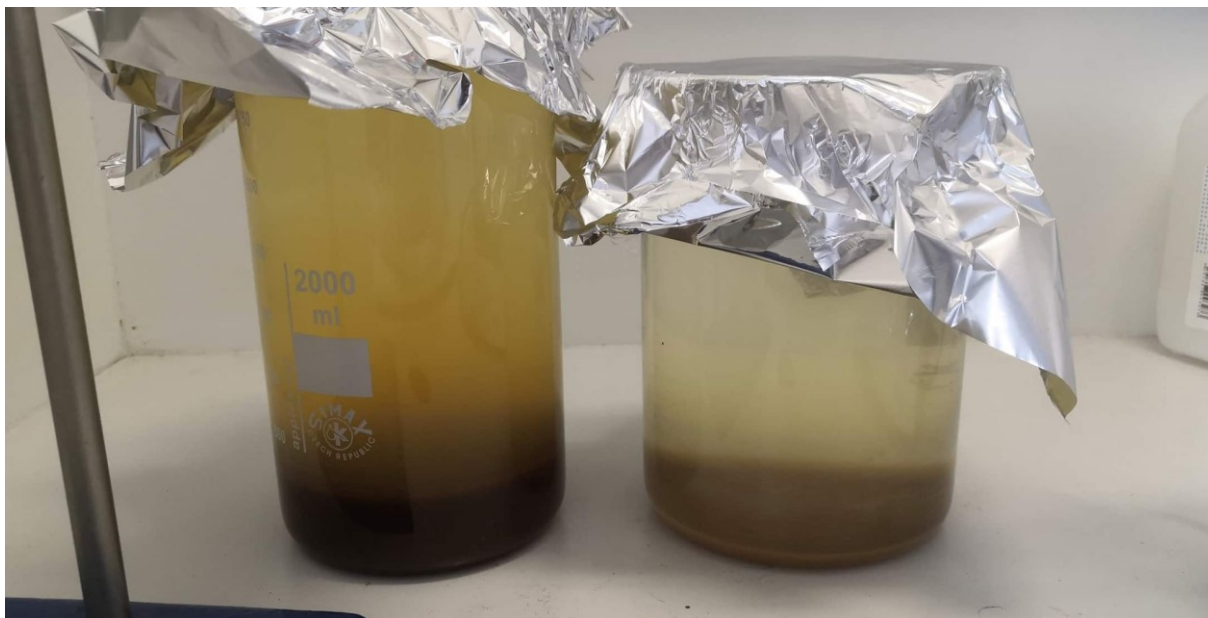
- Maximální výkon 180 W
- Nastavitelnost výkonu: 25 %, 50 %, 75 % a 100 %
- Rozsah teplot pro měření: 4 – 40 °C

- Frekvence ultrazvuku: 35 kHz
- Časovač až 100 hodin

3.3 Příprava grafen oxidu

Pro přípravu GO byla použita modifikovaná Hummersova metoda, což je jedna z metod chemické exfoliace. Nejprve byla vytvořena směs kyselin, kde bylo použito 180 ml kyseliny sírové a 20 ml kyseliny trihydrogen fosforečné. Směs byla umístěna na magnetickou míchačku s ohřevem, poté bylo vloženo magnetické míchadélko a zapnuto intenzivní míchání. Dalším krokem bylo přidání 1 g grafitu. Poté směs byla vložena do ledové lázně, protože bylo postupně přidáno 7 g manganistanu draselného, jenž reaguje s GO exotermně. Navíc meziprodukt reakce, přesněji oxid manganistý, je nestabilní a při vyšších než pokojových teplotách se výbušně rozkládá. Po dosažení rovnovážného stavu byla směs opět umístěna na míchačku a den zahřívána při teplotě 90 °C. Po uplynutí jednoho dne bylo do směsi přidáno 7 ml peroxidu vodíku.

Do nádoby o objemu 2 l bylo napuštěno 1,5 l demineralizované vody. Následně byla směs převedena do nádoby s vodou. Produkt se nacházel ve formě suspenze s velmi kyselým pH. Proto je nutné produkt nechat usadit, a poté dekantovat a dolít vodou. Opakovanou dekantací a dolitím vody promýváme GO od přítomných iontů, protože potřebujeme zvýšit pH až na 3.



Obrázek 8: Laboratorně připravená suspenze GO – tmavší (vlevo) je koncentrovanější

3.4 Příprava nano-stříbra

Pro přípravu koloidních nanočástic stříbra biosyntézou byl použit následující postup, který byl uskutečněn spolupracující skupinou Ing. Gabriely Kratošové, Ph.D, a to s použitím mikrofluidní techniky přípravy nanočástic.

Lipové květy byly vysušeny po dobu 5 dní při laboratorní teplotě. Smícháním 1 g vysušené lípy a 50 ml demineralizované vody byl připraven výluh. Proces probíhal ponořením vysušených květů do vody na 5 minut a následným přefiltrováním výluhu přes papírový filtr. Prekurzorem částic byl v našem případě použit $5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok dusičnanu stříbrného (AgNO_3). Reakce probíhala v mikrofluidním reaktoru v poměru 1:1, kde byly testovány různé podmínky průtoku reaktantů. Výsledný koloid měl oranžové zbarvení [61]



Obrázek 9: Ukázka biosynteticky připravených koloidních nanočástic stříbra

3.5 Příprava směsi suspenze grafen oxidu a biosynteticky připraveného nano-stříbra

Příprava směsi suspenze GO a biosynteticky připraveného koloidu nanočástic stříbra pomocí mikrofluidní techniky probíhala ve dvou krocích.

Biosynteticky připravené nanočástice stříbra, kde byly zvoleny rychlosti průtoků 250, 500 a 1000 μl za minutu byly částečně rozdispergovány pomocí ultrazvukové lázně po dobu 1 minuty při 75% výkonu ultrazvuku a teplotě lázně 18 °C. Dále byly v kádinkách smíchány se suspenzí GO v poměru objemů složek 1:1. Směsi byly poté přelity do uzavíratelných nádob vhodných pro použití v ultrazvukové lázni a byly ultrazvukovány po dobu 2 min při teplotě lázně 18 °C a 75% výkonu. Po vyjmutí z lázně byly jednotlivé vzorky připraveny na tvorbu filmů.

3.6 Příprava tenkých filmů čistého grafen oxidu a grafen oxidu modifikovaného nanočásticemi stříbra

Na teflonovou podložku byly dvěma vrstvami lepicí pásky vytvořeny čtverečky o straně 2,5 cm proto, aby připravené vzorky měly definovaný tvar a obsah suspenze. Do těchto připravených čtverečků byla plastovou pipetou nanášena suspenze čistého GO a GO modifikovaného nanočásticemi stříbra. Byly vytvořeny tři tloušťky filmů, kde tloušťku jsme regulovali pomocí objemu suspenze v plastové pipetě. Při tvorbě filmu je nutno mít co nejhomogennější filmy, tudíž výskyt bublin a shluků GO vrstev je nežádoucí. Připravené vzorky filmů se stříbrnými nanočásticemi byly přikryty skleněným hodinovým sklíčkem a sušily se v polo-uzavřeném prostoru, aby okolní vlhkost neklesla skokově a tím nastaly defekty ve vzorku.



Obrázek 10: Tenký film stříbrem modifikovaného grafen oxidu, reálná fotka z laboratoře

Tabulka č. 2: Seznam vzorků a jejich parametry přípravy

Označení filmu	Plocha filmu [cm ²]	Průtok při mikrofluidice Ag [μl·min ⁻¹]	Poměr GO a Ag	Použití ultrazvuku	Objem suspenze pro tvorbu filmu [cm ³]	Sušení
GOAg250/1	6,25	250	1:1	Ano	1	Za laboratorní teploty (21-22 °C) přikryté, aby nedocházelo k rapidnímu úniku vlhkosti
GOAg250/2					2	
GOAg250/3					3	
GOAg500/1		500			1	
GOAg500/2					2	
GOAg500/3					3	
GOAg1000/1		1000			1	
GOAg1000/2					2	
GO1		-	Bez Ag		1	
GO2		-	Bez Ag		2	

Film GOAg250/1 je GO s biosynteticky připravenými nanočásticemi stříbra v poměru 1:1 dle výše zmíněného postupu. Vznikl nanesením objemu 1 ml do připraveného čtverečku o obsahu 6,25 cm². Koloid stříbrných nanočástic byl připraven při průtoku 250 μl·min⁻¹ v reaktoru.

Vzorek GOAg250/2 a GOAg250/3 jsou materiálově totožné se vzorkem GOAg250/1, akorát na jejich vytvoření byly použity 2 a 3 ml v tomto pořadí, tedy u GOAg250/2 jsou to 2 ml a u GOAg250/3 3 ml.

Film GOAg500/1, GOAg500/2 a GOAg500/3 vznikly ze směsi GO a biosynteticky připravených nanočástic stříbra s průtokem 500 μl·min⁻¹, na vzorek GOAg500/1 byl použit 1 ml směsi, na GOAg500/2 2 ml a na GOAg500/3 3 ml.

Filmy GOAg1000/1 a GOAg1000/2 vznikly také ze směsi GO a koloidu nanočástic stříbra, tentokrát byl průtok $1000 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Analogicky na GOAg1000/1 byl použit 1 ml směsi a na GOAg1000/2 2 ml. Jak tedy vidíme, vzorky se stejným písmenem mají stejnou vlastnost, v tomto případě sdílejí hodnotu průtoku přípravy stříbrných nanočástic. Číslo za nimi vyjadřuje hodnotu objemu v mililitrech použitých pro tvorbu daného filmu.

Vzorky označené jako GO1 a GO2 jsou čisté grafen oxidové filmy bez přítomnosti stříbra. Tyto vzorky slouží k porovnání, zda u modifikovaného GO došlo např. k redukci na rGO. GO1 je vytvořen z 1 ml GO disperze, GO2 je z 2 ml.

Pro XRFS byly vytvořeny speciální vzorky. Vytvořili jsme čtverečky o straně 6 cm, do nichž jsme nalili 12 ml suspenze GO, modifikovaného GO (GOAg250/2). Tyto filmy tloušťkou odpovídali filmům GOAg250/2, GOAg500/2, GOAg1000/2 a GO2. Ze čtverečků se poté vystřihly kruhové vzorky o průměru 5 cm, které byly použity na analýzu.

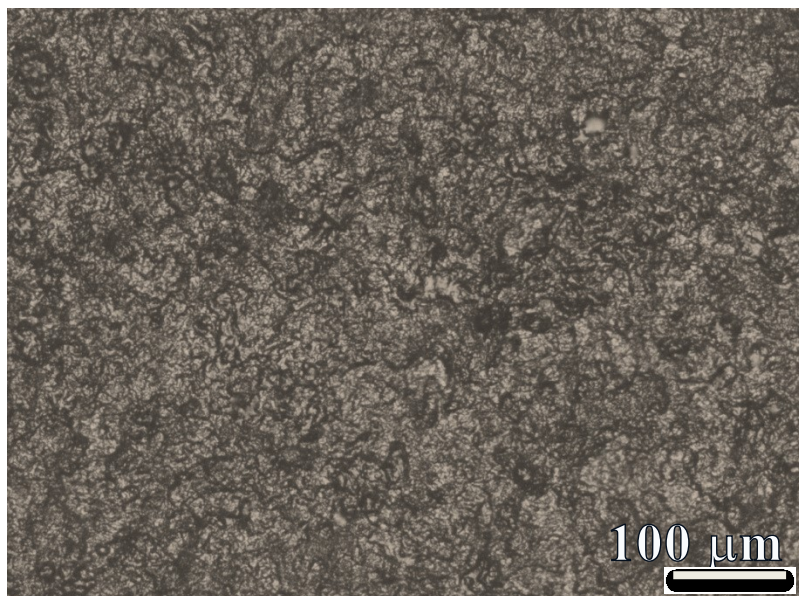
4. Výsledky, výpočty a charakterizace materiálů

4.1 Morfologie a povrchová charakterizace filmů

V této části bude popsán povrch materiálů, a to obrazovou analýzou pomocí světelného mikroskopu, skenovacího a transmisního elektronového mikroskopu.

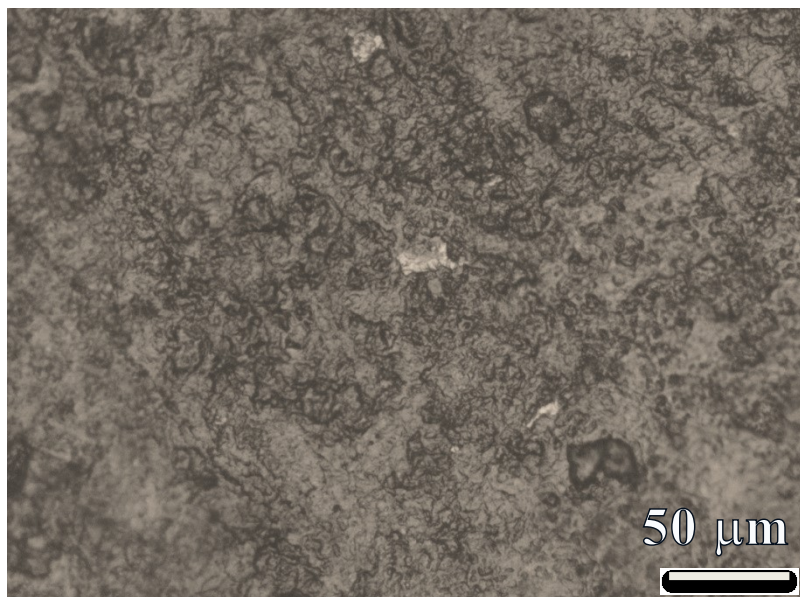
4.1.1 Světelná mikroskopie

Povrch vzorků byl prohlížen na světelném mikroskopu OLYMPUS BX 50 v režimu reflexe, ve světlém poli, zachycen pomocí kamery, která je součástí mikroskopu, a dále byl vyhodnocen v softwaru OLYMPUS Stream, který umožňuje sledování vzorku, měření různých délek, úhlů a ploch objektů.



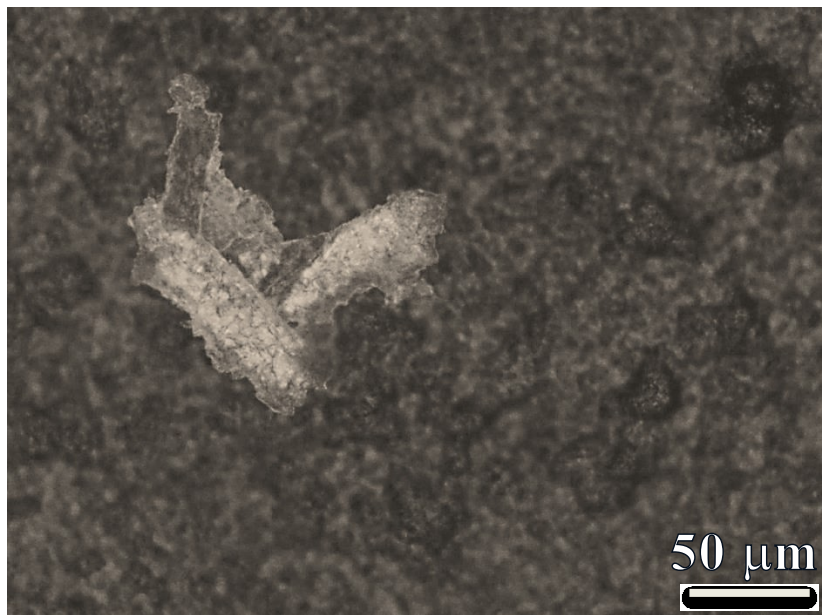
Obrázek 11: Morfologie vzorku GO2 zachycena světelným mikroskopem

Na obrázku 11 je vyfocena plocha vzorku s viditelnými nerovnostmi, hladkým povrchem a bez přítomnosti prasklin.



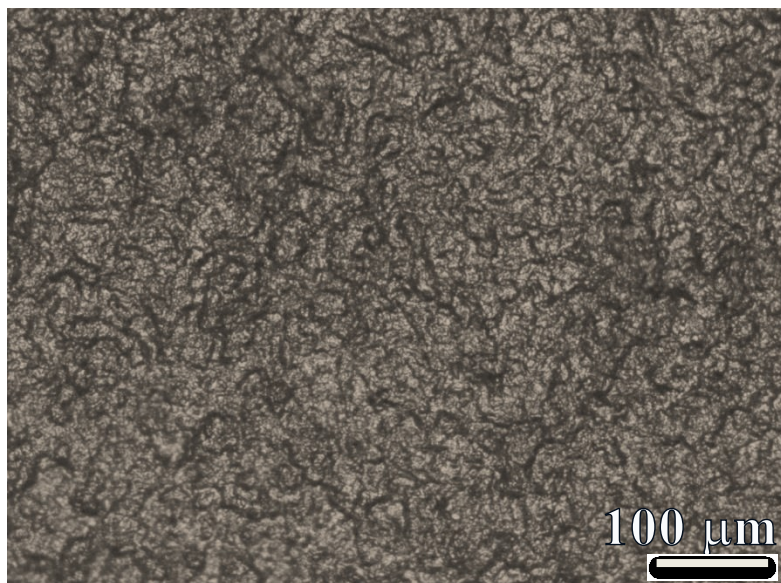
Obrázek 12: Morfologie vzorku GOAg250/1 zachycena světelným mikroskopem

Na obrázku 12 lze vidět nerovný, hladký povrch bez prasklin. Předpokládám, že podmínky, za kterých byly vzorky připraveny, byly vhodné pro růst jiných krystalů, a proto je můžeme pozorovat na snímcích ze světelného mikroskopu. Při přípravě vzorků byly použity chemikálie (kyselina trihydrogenfosforečná, kyselina sírová, manganistan draselný), které mohou být přítomny v různých fázích. Přítomnost těchto prvků byla potvrzena rentgenovou fluorescenční spektroskopií. Dále lze pozorovat shluk částic GOAg.

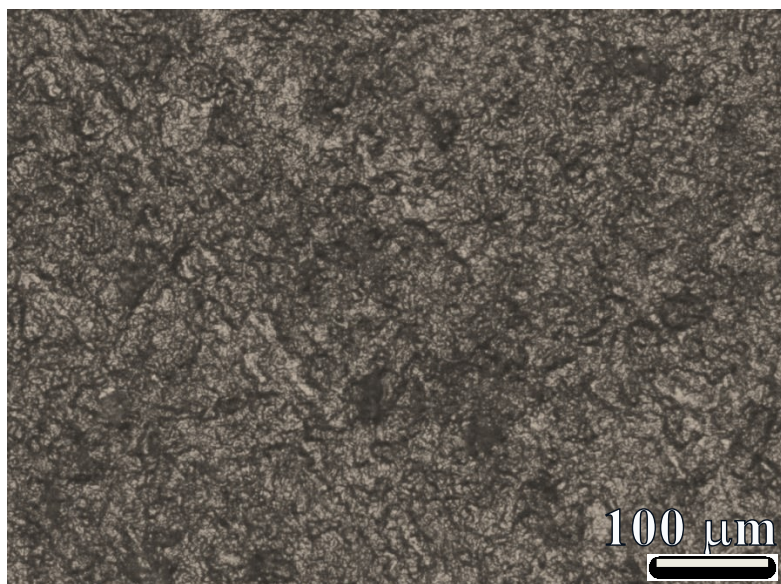


Obrázek 13: Morfologie vzorku GOAg500/1 zachycena světelným mikroskopem

Obrázek 13 zachycuje vykrystalizovanou fázi, která vznikla ve vzorku. Pozorováním tvaru krystalu se domnívám, že nejde o kubickou ani hexagonální strukturu, tudíž se nejedná o stříbro nebo o chlorid stříbrný, které byly potvrzeny rentgenovou difrakční analýzou a krystalizují v kubické mřížce. Nelze přesně určit fázi tohoto krystalu, protože jeho výskyt není tak častý, aby byl detekován jako pík v rentgenové difrakční analýze.



Obrázek 14: Morfologie vzorku GOAg500/2 zachycena světelným mikroskopem

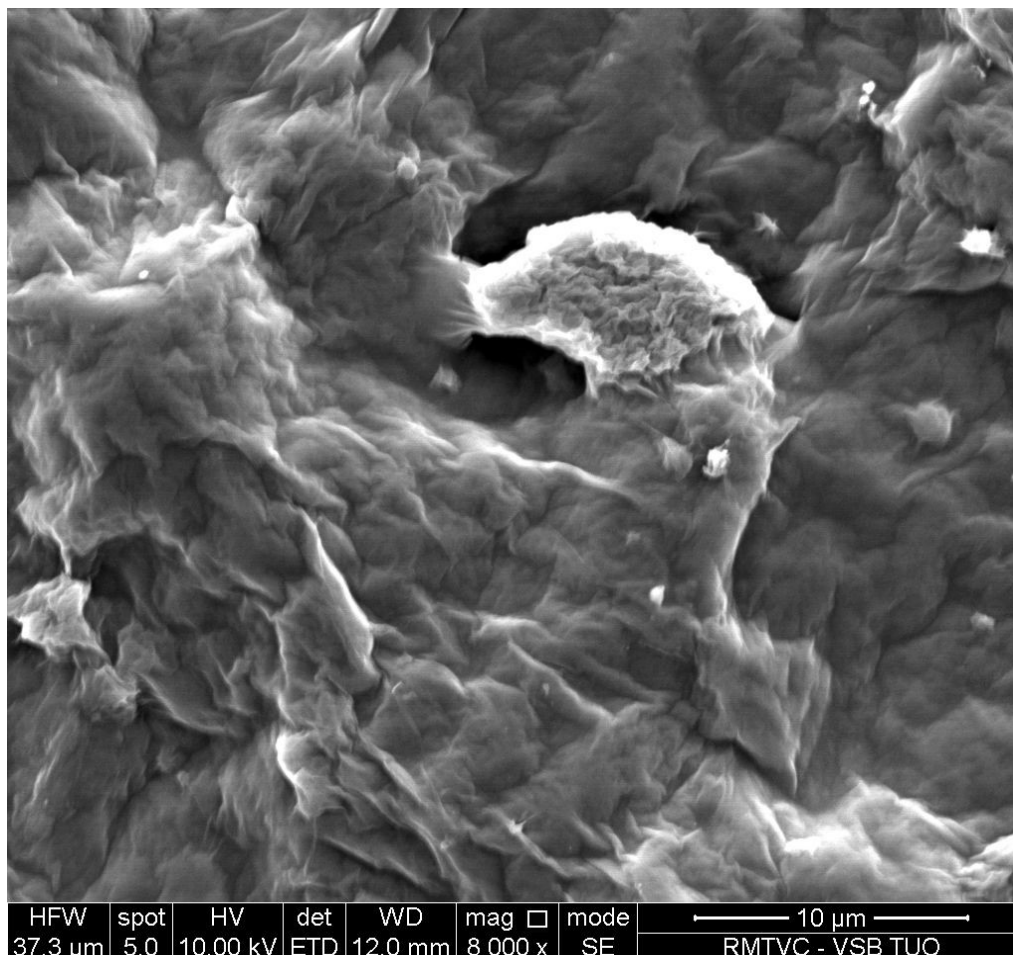


Obrázek 15: Morfologie vzorku GOAg1000/1 zachycena světelným mikroskopem

Na obrázcích 14 a 15 je pozorován nerovný hladký povrch bez prasklin, na obrázku 15 si lze všimnout tenké rýhy v levé části obrázku, která není vlastností materiálu, ale nedokonalostí podložky, na které byl film připraven.

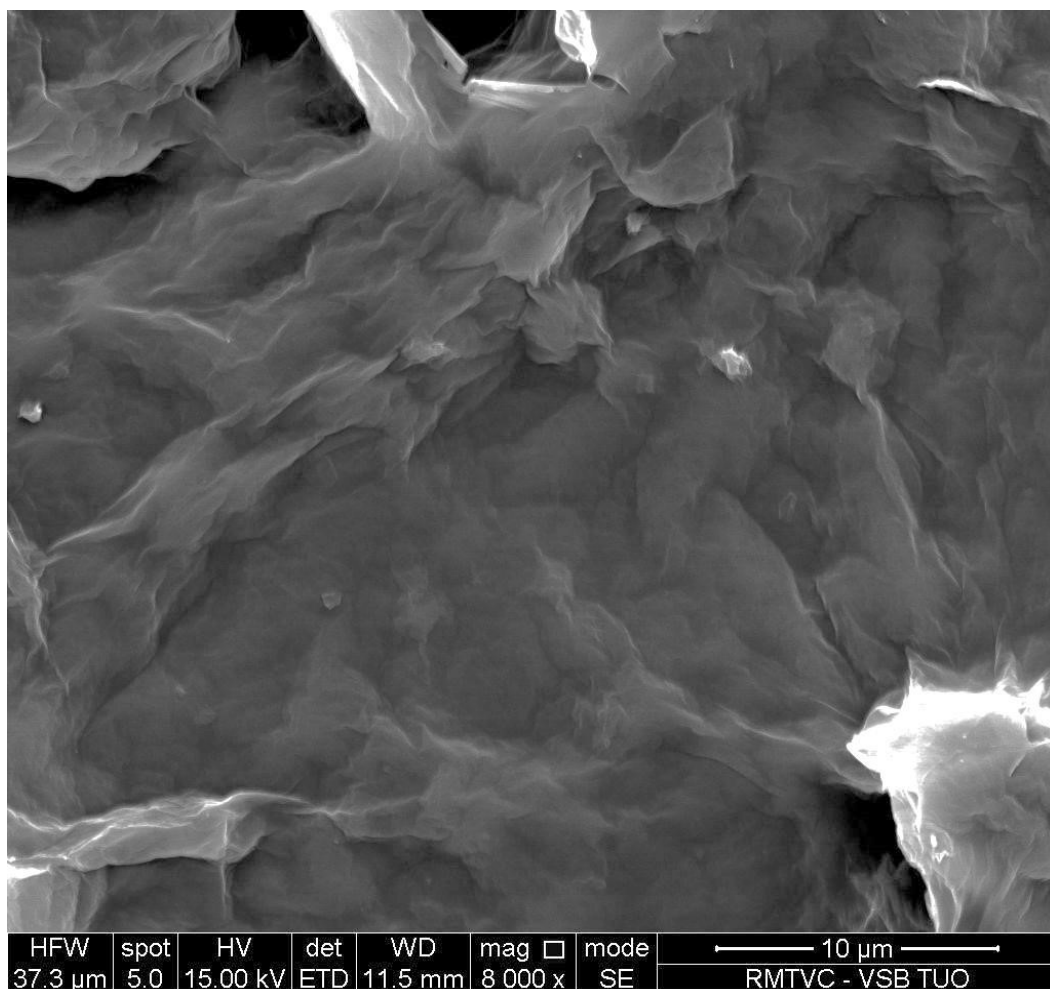
4.1.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Povrch vzorků byl pozorován na skenovacím elektronovém mikroskopu s použitím detektoru sekundárních elektronů (SE), kde je dosaženo lepšího obrazového kontrastu, a proto můžeme lépe sledovat morfologii povrchu.



Obrázek 16: Morfologie grafen oxidu zachycena skenovacím elektronovým mikroskopem

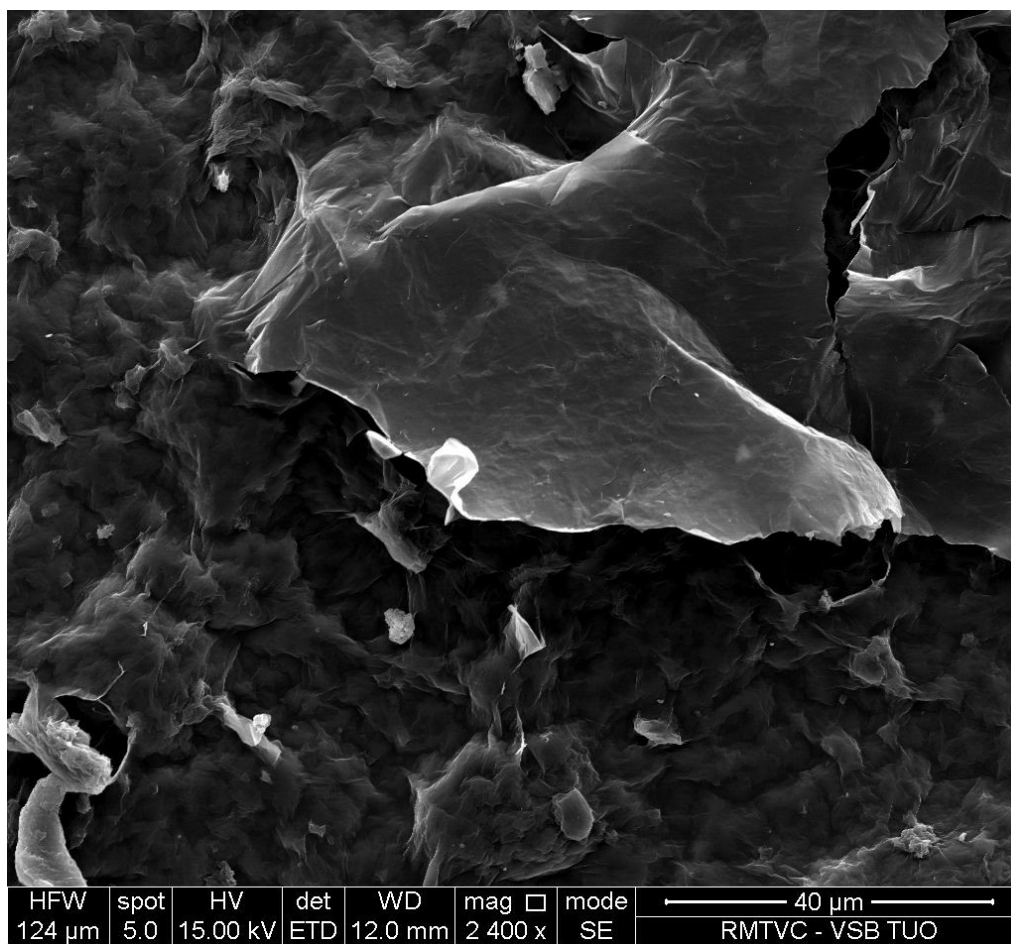
Na obrázku 16 je zobrazen nerovný povrch GO filmu s nevodivými místy, kde dochází ke shromáždění elektrostatického náboje, a proto se tato místa projevují bílou barvou. Navíc na povrchu lze vidět chaotické uložení grafen oxidových částic i přítomnost malých částic, které patří jiné chemické fázi.



Obrázek 17: Morfologie stříbrem modifikovaného grafen oxidu zachycena SEM

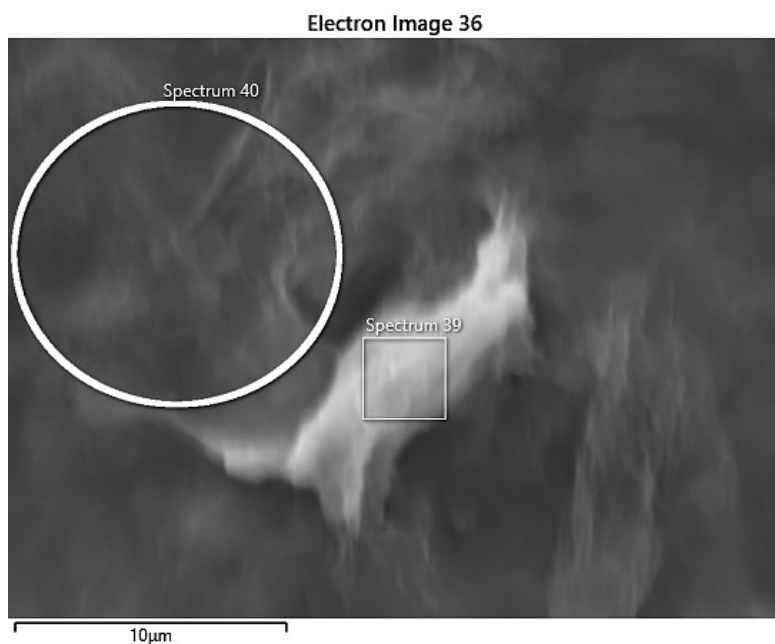
Na obrázku 17 lze podobně jako na předchozím snímku vidět bílá místa s nakumulovaným elektrostatickým nábojem, i zde vidíme malé částice na povrchu vzorku. Avšak vzorek mi přijde více hladký s méně rozdílnými výškovými změnami.

Obrázky 16 a 17 jsou z tzv. rubové strany filmů, neboli plocha, která byla v kontaktu s teflonovou podložkou.



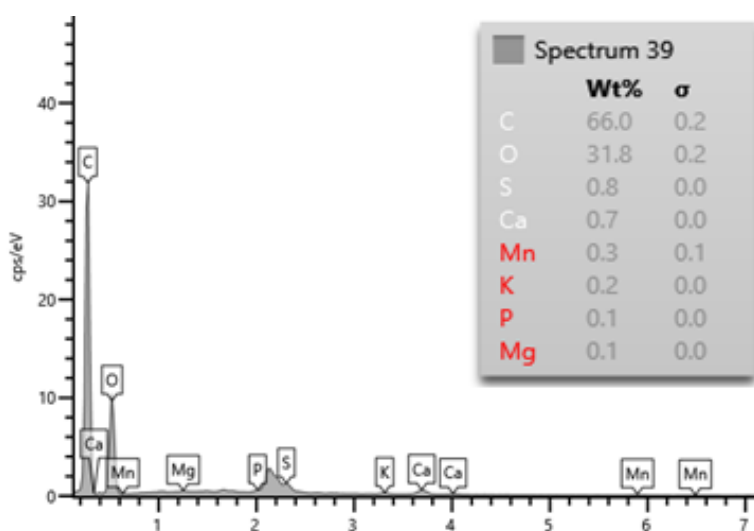
Obrázek 18: SEM morfologie povrchu vzorku – plocha, která nebyla v kontaktu s podložkou (lícová strana)

Na obrázku 18 je zachycena struktura uspořádání částic na povrchu. V horní části vidíme velkou částici GO, kde můžeme pozorovat její směr, okraje, zakřivení a nevodivý charakter, protože na okraji se kumuluje elektrostatický náboj.



Obrázek 19: Plocha vzorku GO, kde byla provedena elementární analýza zobrazena na obrázcích 20 a 21

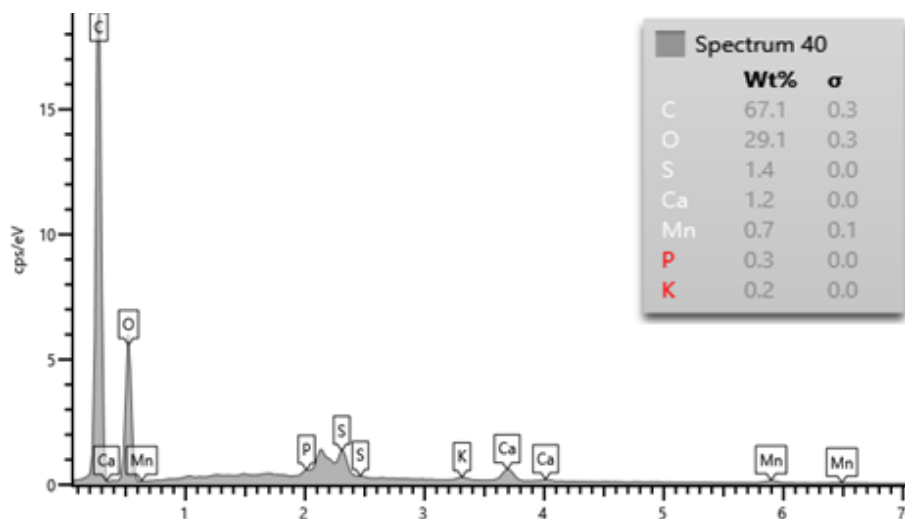
Na obrázku vidíme krystalickou částici, která byla zachycena i na světelném mikroskopu. Jedná se o látku vzniklou při přípravě materiálů z prekursoru pro exfoliaci grafitu, a nijak nebyla odstraněna dekantací přebytku ani následným ředěním.



Obrázek 20: Spektrum prvkové analýzy EDS světlé částice na povrchu vzorku GO

Spektrum získané plošnou analýzou bílé částice obsahuje především uhlík, protože hloubka analýzy dosahuje i vrstev pod světlou částicí, kde je GO, který majoritně obsahuje uhlík. A protože GO obsahuje různé kyslíkaté funkční skupiny, dalším majoritním prvkem je kyslík.

Jiné analyzované prvky jsou síra a vápník, a proto je možný výskyt solí síranu a fosforečnanu. Avšak fosfor spolu s manganem, draslíkem a hořčíkem jsou zde na hranici detekce.

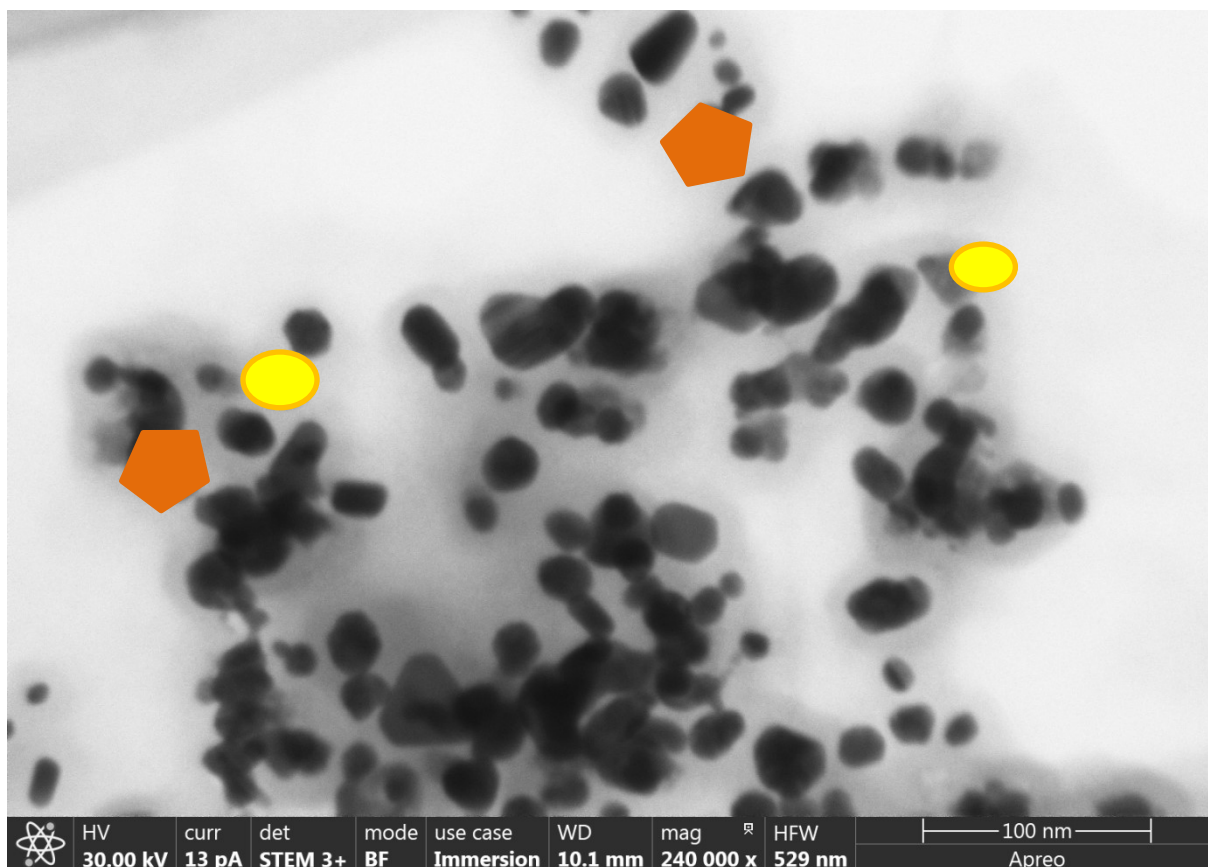


Obrázek 21: Spektrum prvkové analýzy EDS tmavého povrchu vzorku GO

Oproti spektru částice je zde analyzováno trochu méně kyslíku, ale více uhlíku, síry a vápníku. Navíc je zde detekován i mangan, zatímco v případě částice byl pouze na mezi detekce. Mezi prvky na hranici detekce zde není hořčík.

4.1.3 Skenovací transmisní elektronová mikroskopie

Následující charakterizace STEM s využitím transmisního detektoru je věnována vstupnímu materiálu koloidu nanostříbra, který byl použit pro přípravu směsi s GO. Koloidní nanostříbro bylo připraveno na transmisní mikroskopovou síťku metodou nakapání velmi malého množství vzorku na síťku a usušením v laboratorních podmínkách.



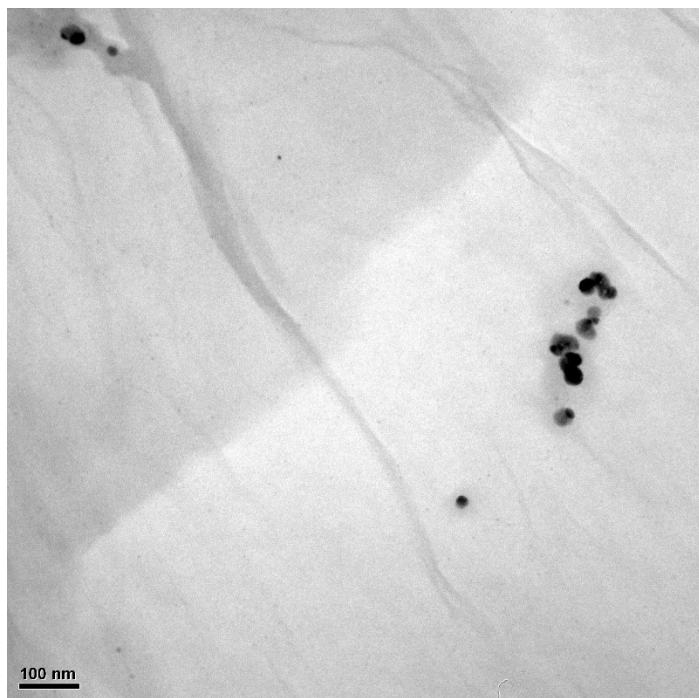
Obrázek 22: Částice nano-stříbra zachycené transmisním detektorem STEM

Na obrázku 22 jsou zachyceny nanočástice stříbra. Částice jsou obklopeny organickou fází, která je pozůstatkem biosyntézy. Můžeme pozorovat různé tvary i velikosti nanočástic, které měli šanci v průběhu redukce stříbra pomocí fotochemikálií narůst. Velikost částic prohlíženého vzorku je na základě proměření v rozsahu 10-40 nm, jen sporadicky se vyskytují částice větší než 50 nm. Ty mohou být způsobeny agregací, která se na snímku jeví jako velká částice.

Jak bylo zmíněno a ukázáno na obrázku 5 v teoretické části, nanočástice stříbra se vyskytují v různých tvarech. V tomto snímku vidíme hlavně částice tvaru pětiúhelníku a kruhu, které se podle autorů výzkumu se projevují oranžovou a žlutou barvou. Koloid měl světle oranžovou barvu, což vidíme na obrázku 9, z čehož můžeme odvodit majoritní podíl pentagonů nanostříbra ve vzorku.

4.1.4 Transmisní elektronová mikroskopie

Pro sledování vzorku Ag - modifikovaného GO filmu byla zvolena pokročilejší metoda pozorování. Pomocí TEM byl sledován vzorek GOAg250/1 v původním stavu připraveného filmu.



Obrázek 23: Obrázek vzorku GO modifikovaného nanočásticemi stříbra z TEM analýzy

Po zpracování koloidu nano-stříbra do grafen oxidu je možné sledovat částice podobné částicím v původním materiálu. Jejich výskyt je daleko střídmější, což odpovídá poměru obou vstupních složek v postupu přípravy směsi a obsahu stříbra v koloidu. Nacházejí se seskupeny do klastru. Lze pozorovat jiný odstín šedé okolo částic, což mohou být originální organické fytochemikálie. Grafen oxid představuje jemně zvrásněnou plochu na obrázku. Při zvětšení, při kterém byl obrázek pořízen, nejsou vidět jednotlivé vrstvy grafen oxidu.

4.2 Strukturní charakterizace filmů

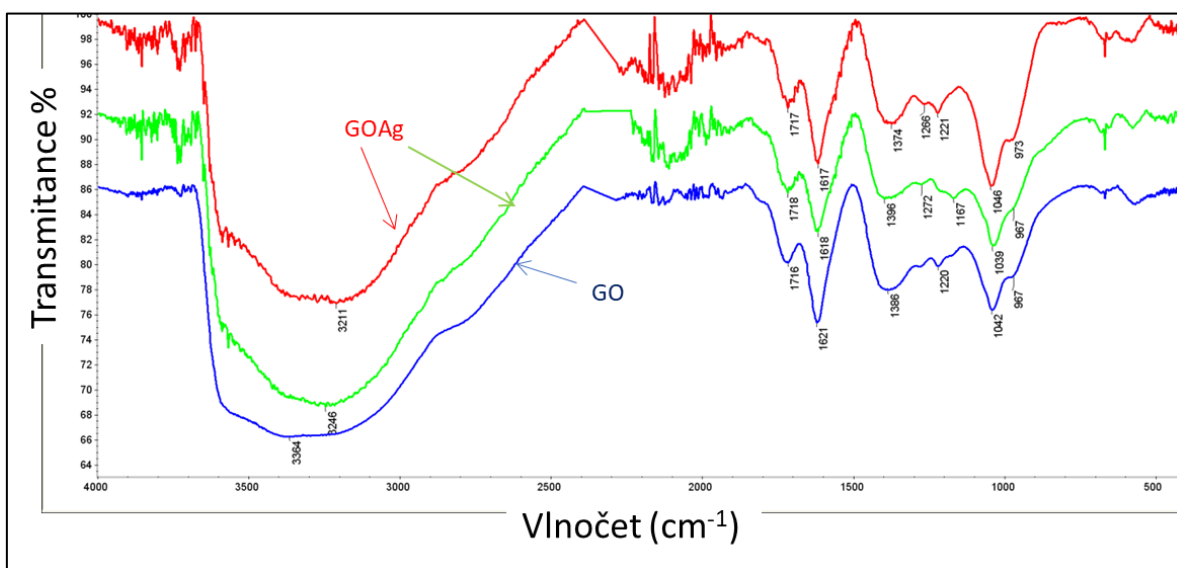
Důležitou charakterizací připravených materiálů je studium jejich strukturních parametrů. K tomuto účelu byly zvoleny metody, které jsou vhodné pro studium grafen oxidu a jeho modifikované formy. S ohledem možné změny ve vazebních interakcích v materiálu byla zvolena metoda FTIR.

Další metodou pro fázovou a strukturní analýzu je XRD, která umožňuje pozorovat změny v uspořádání materiálu pomocí profilové analýzy píku.

Jako doplňková metoda pro studium materiálu při ohřevu byla vybrána metoda DSC, kde budou sledovány teplotní přeměny, reakce nebo degradace materiálu.

4.2.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Studium vazebných interakcí v materiálu pomocí FTIR bylo provedeno na 2 vzorcích GOAg a vzorku bez nano-stříbra GO ve střední IR oblasti měření.



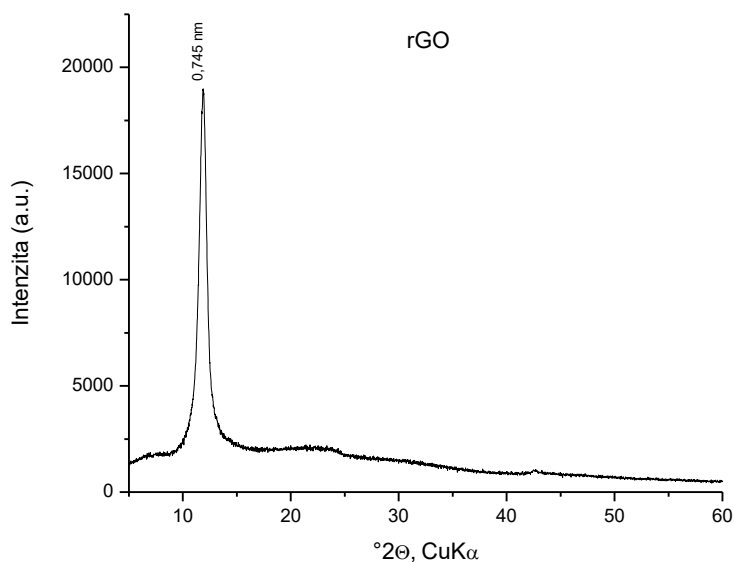
Obrázek 24: Spektrum infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací 2 vzorků GOAg a jednoho GO

Spektra všech 3 vzorků na obrázku 24 jsou změřena v rozsahu kmitočtu od 4000 do 450 cm⁻¹. Pás vlhkosti nacházíme v rozmezí vlnočtů 3700 - 2400 cm⁻¹, i když se jedná o suchý vzorek, molekuly ve vzorku jsou detekované. Nejintenzivnější pás OH vazby se posunul z vlnočtu 3364 cm⁻¹ na 3246 cm⁻¹, resp. 3211 cm⁻¹. Dále pozorujeme pásy v oblasti okolo 1720 cm⁻¹, což odpovídá vazbám C=O, a změna intenzity je způsobena úbytkem těchto vazeb po přidání stříbra. Další významný pás je v oblasti 1620 cm⁻¹, kdy se dle předpokladů jedná o vazby C=C, a v případě modifikovaného GO dochází k jemným změnám. Pás okolo vlnočtu 1400 cm⁻¹ patří vazbám C-OH, kdy lze vidět snížení intenzity tohoto pásu u modifikovaného GO. Vazbě C-O přísluší přibližně od 1200 do 1040 cm⁻¹. V tomto pásu vidíme snížení transmittance u modifikovaného GO oproti GO bez nanočástic stříbra.

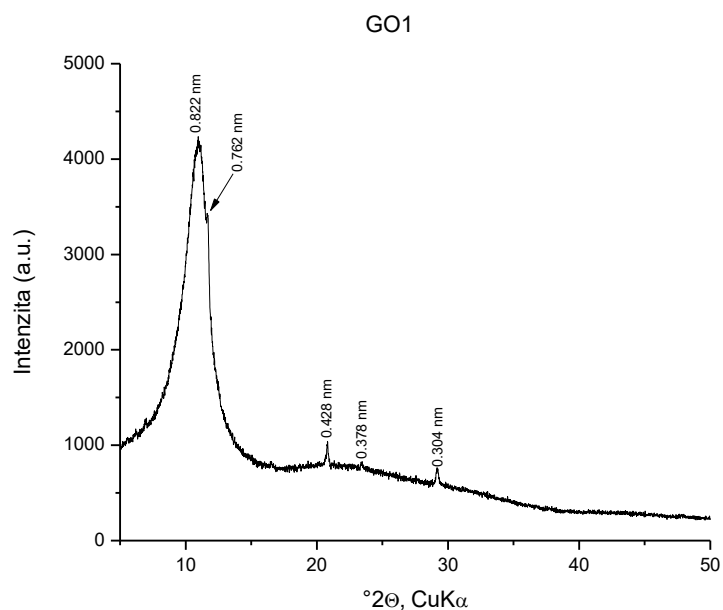
4.2.2 Rentgenová prášková difrakční analýza

Pro sledování změn GO po modifikaci nanočásticemi stříbra byla provedena strukturní rentgenová difrakční analýza. Samotná analýza byla provedena v laboratorních podmínkách, kdy vzorek v podobě neporušeného filmu byl umístěn na skleněný držák tak, aby plocha vzorku byla maximálně rovná a nacházela se v difrakční rovině.

Jako referenční materiál byl použit komerční redukovaný grafen oxid (obrázek 25), na jeho záznamu lze vidět pouze jedna difrakce GO píku. I když se jedná o komerčně vyráběný materiál, mezivířinná d hodnota neodpovídá přesně kartě z databáze (JCPDS 41-1487).

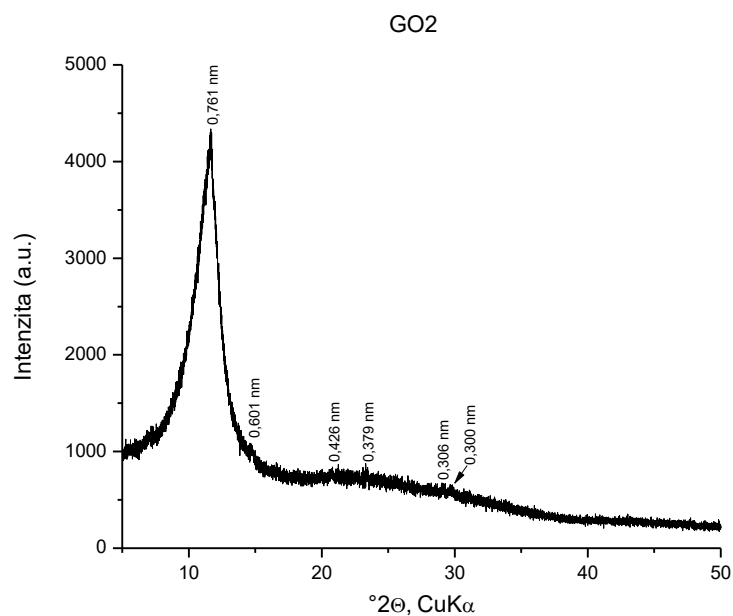


Obrázek 25: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek rGO s vyznačenou hodnotou mezivířinné vzdálenosti d



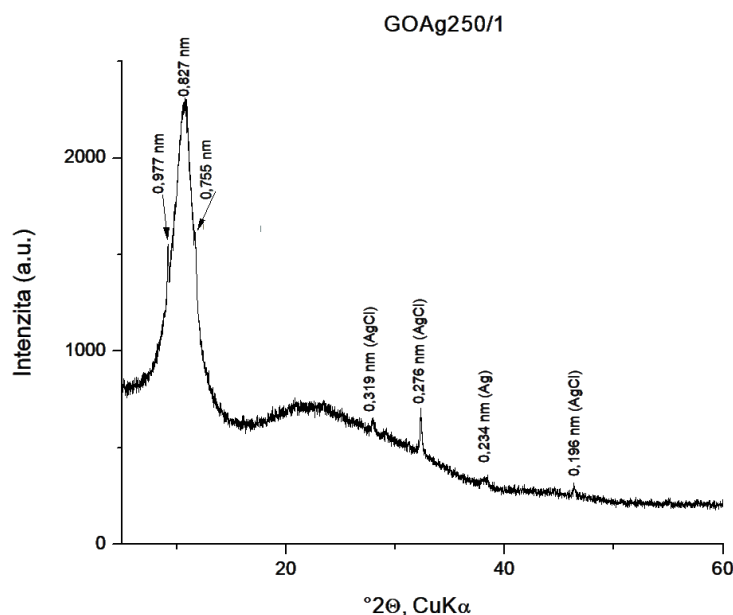
Obrázek 26: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GO1 s mezirovinnými vzdálenostmi d

Na záznamu jsou viditelné i jiné difrakce kromě GO, které mu nepřísluší. Pravděpodobně se jedná o jinou fázi, která vznikla při přípravě materiálu nebo zůstala jako zbytková z prekurzorů.



Obrázek 27: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GO2 s mezirovinnými vzdálenostmi d

U silnější vrstvy filmu GO2 (obrázek 27) jsou píky jiné fáze velmi málo viditelné.

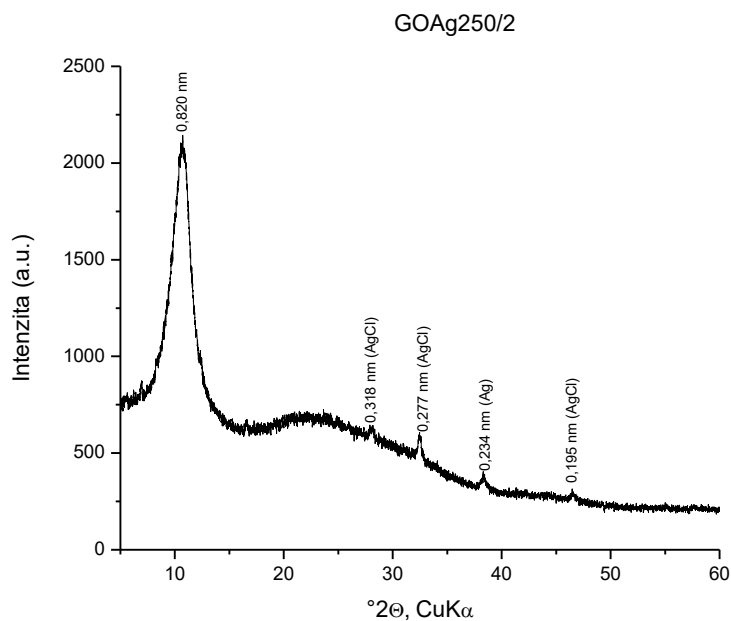


Obrázek 28: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg250/1 s mezivinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

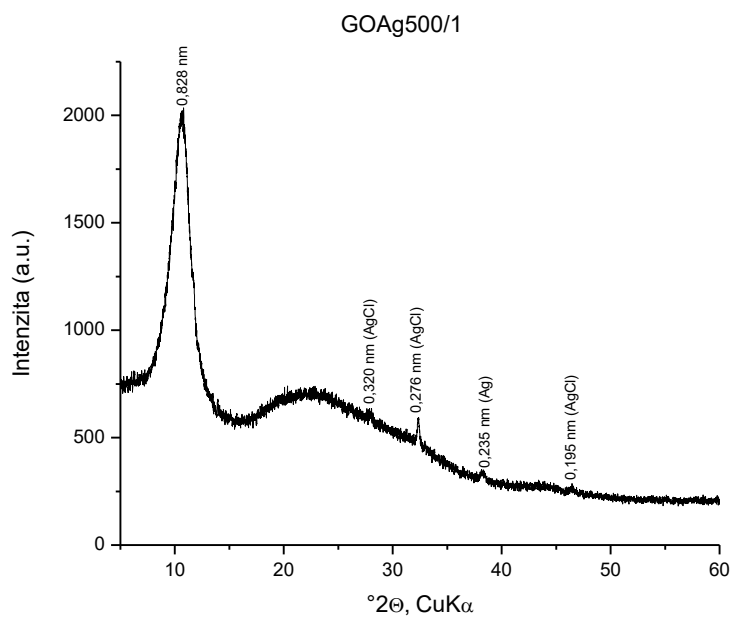
Velmi podobně se jeví všechny záznamy Ag-modifikovaného GO (Obr 28-32), kde je kromě hlavního a intenzitně majoritního píku vidět celá řada menších difrakčních píků. Tyto píky bylo možné vyhodnotit a přiřadit jednotlivé fázím, které odpovídají složkám ve vzorku.

Především se jednalo o metalické stříbro $d_{\text{Ag}} = 0,24 \text{ nm}$ (podle karty PDF: 01-087-0720), jehož pík je poměrně široký a u některých vzorků méně viditelný. Dále zde byla vyhodnocena fáze chloridu stříbrného AgCl (podle karty PDF: 00-031-1238), kterému přísluší 3 zbylé viditelné difrakce.

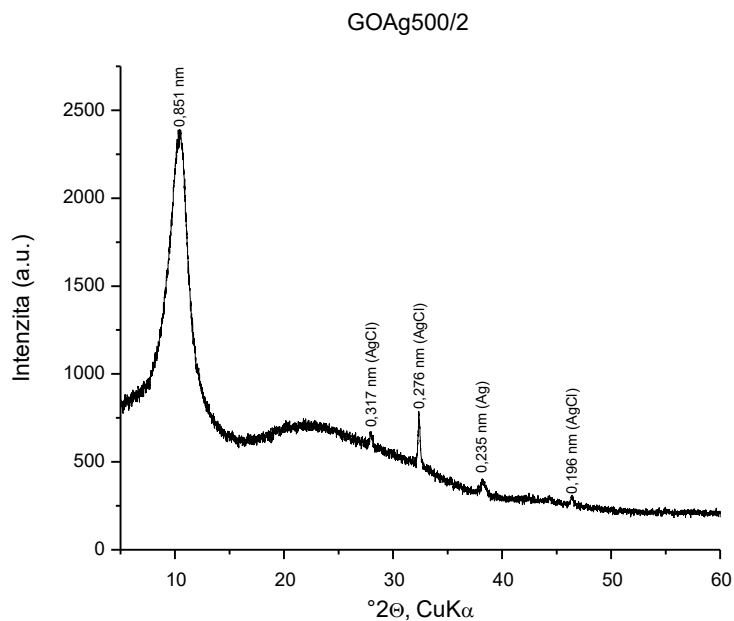
Výskyt chlóru byl také potvrzen prvkovou analýzou XRFS v koloidu stříbra.



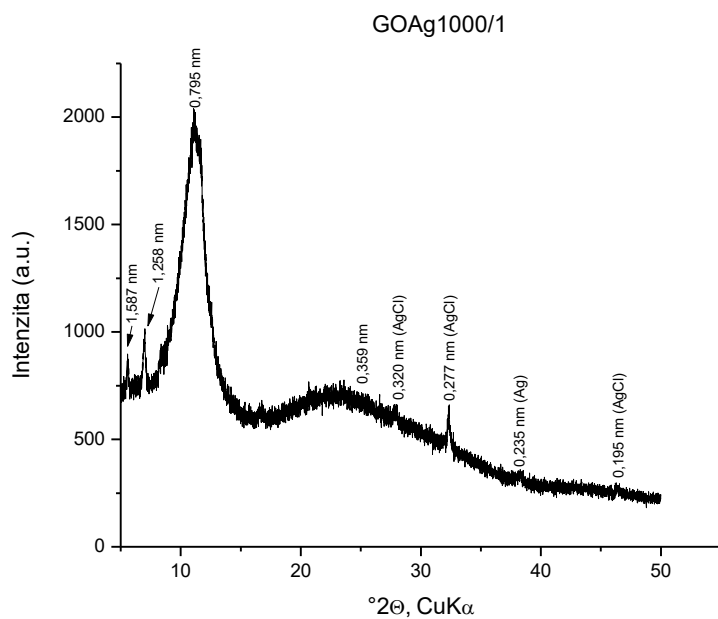
Obrázek 29: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg250/2 s mezirovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi



Obrázek 30: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg500/1 s mezirovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi



Obrázek 31: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg500/2 s mezirovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi



Obrázek 32: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg1000/1 s mezirovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

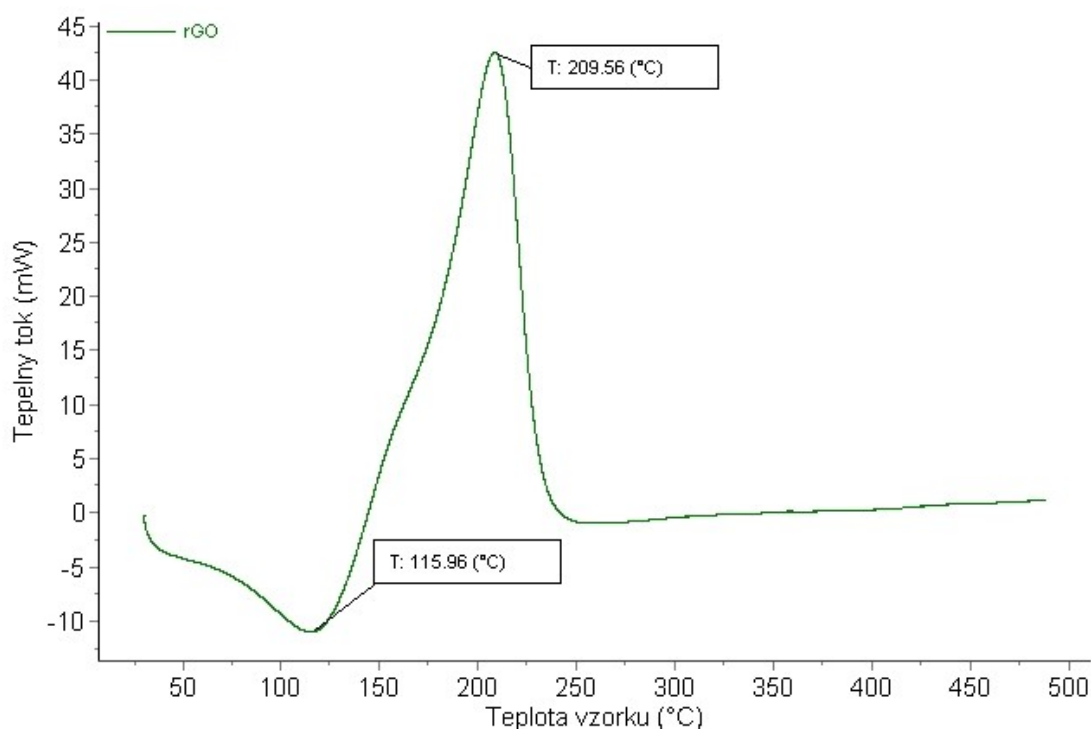
U modifikovaného grafen oxidu, vyjma GOAg1000/1 (obrázek 32), pozorujeme posun nejintenzivnějšího píku k nižším hodnotám úhlu 2θ , což znamená zvětšení mezirovinných

vzdáleností. Předpokládám tedy, že došlo k porušení uspořádanosti a možné částečné interkalaci nanočástic stříbra s organickým obalem do grafen oxidové struktury.

4.2.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

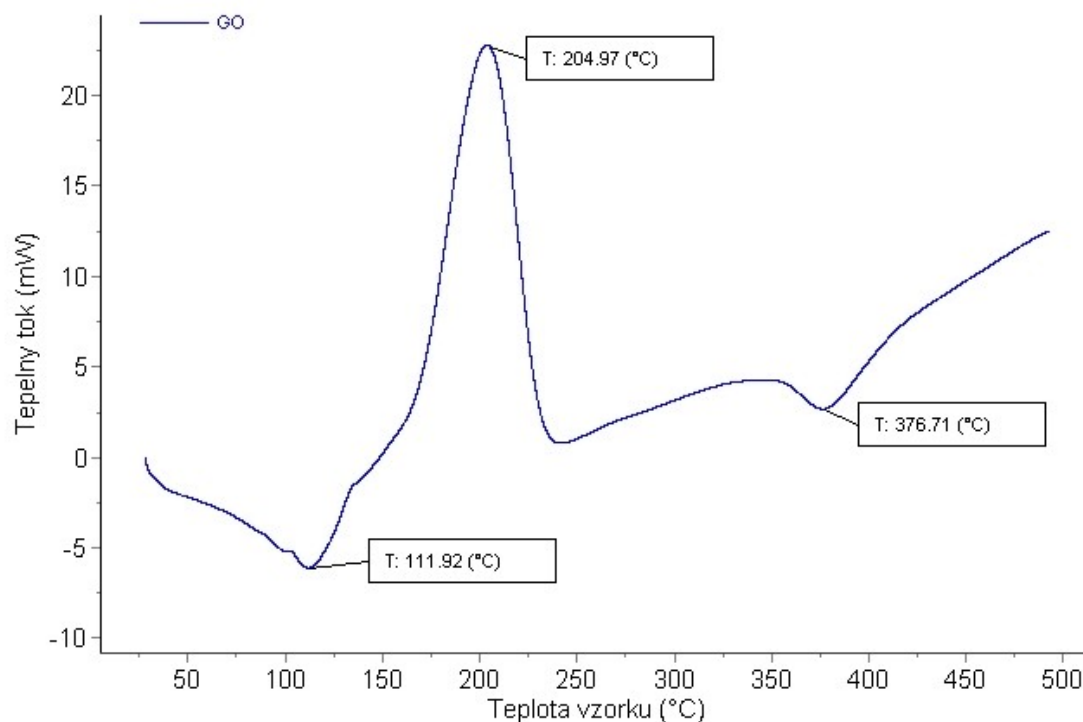
Pro další charakterizaci materiálu na základě teplotních přeměn byla zvolena metoda diferenciální skenovací kalorimetrie.

Pro porovnání připravených materiálů byl změřen i komerční vzorek redukovaného grafen oxidu (rGO), který je zachycen na obrázku 33. V průběhu teplotní křivky jsou zaznamenány dvě změny. První je na začátku ohřevu při teplotě $t = 116\text{ }^{\circ}\text{C}$ a je připisována endotermní reakci neboli vypařování vody, a druhá je při teplotě $t = 209,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, ta je exotermická a je připisována degradaci grafen oxidu. Při dalším zvyšování teploty nedochází ke změnám, křivka ohřevu se dostává do termálního plata po teplotě $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 33: DSC křivka komerčního redukovaného grafen oxidu rGO s vyznačenými teplotami přeměn.

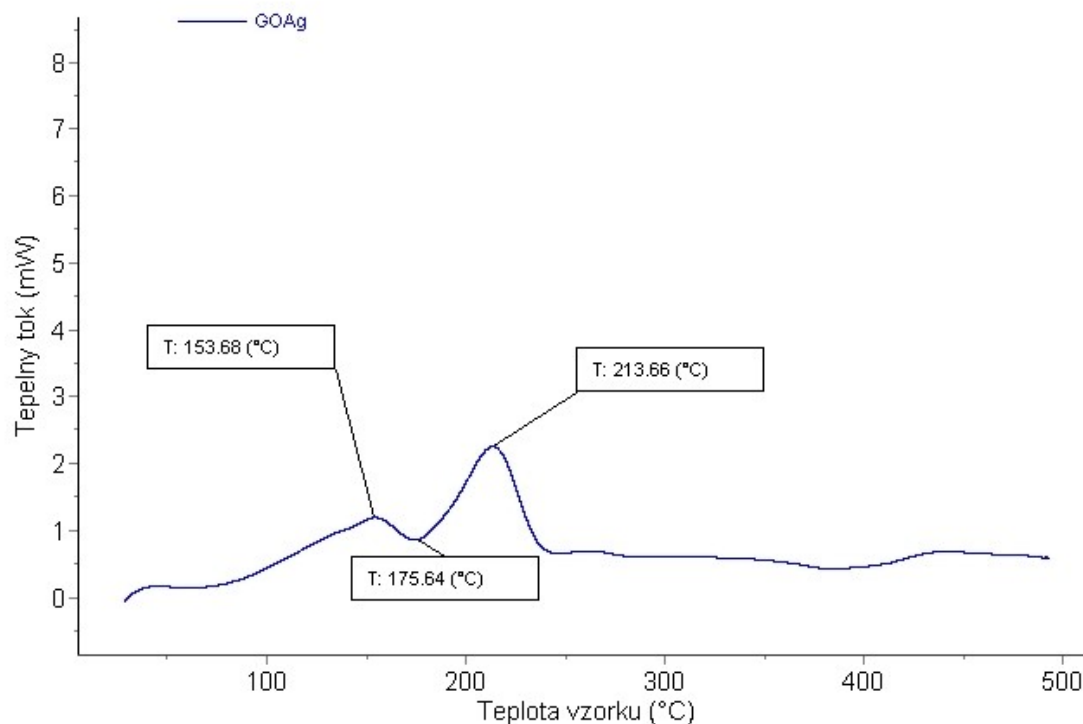
Dalším materiálem pro DSC analýzu byl zvolen vzorek GO, není zde rozlišováno, zda se jedná o 1, 2 nebo 3 ml.



Obrázek 34: DSC křivka materiálu grafen oxidu GO s vyznačenými teplotami přeměnami

Na tomto záznamu (obrázek 34) jsou vidět celkem 3 teplotní změny, kde první dvě ($t = 112\ ^{\circ}\text{C}$ a $205\ ^{\circ}\text{C}$) jsou přibližně stejné a budou odpovídat stejným jevům v materiálu, jako je sledováno u rGO. Teplotní změna při $376,7\ ^{\circ}\text{C}$ bude souviset s jinou látkou bez uhlíku.

Na dalším obrázku (obrázek 35) je představena teplotní křivka vzorku se stříbrem. Průběh změn u tohoto vzorku je naprosto odlišný, i když se jedná o GO. První zajímavostí je, že změny jsou velmi malé. V průběhu je vidět nejdříve nárůst až do hodnoty $153,7\ ^{\circ}\text{C}$ a pak teprve pokles, kdy minimum je při hodnotě $175,6\ ^{\circ}\text{C}$. Obě tyto hodnoty nebyly sledovány v předchozích materiálech. Poslední změna je při hodnotě $t = 213,7\ ^{\circ}\text{C}$. Celý průběh grafu je v kladných hodnotách tepelného toku.



Obrázek 35: DSC křivka materiálu modifikovaného grafen oxidu GOAg s vyznačenými teplotami přeměnami

4.3 Ostatní analýzy

4.3.1 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Velmi důležité pro všechna ostatní hodnocení a vyvození správného závěru ze vzorku bylo zanalyzovat vzorky po stránce prvkového složení. Nejdůležitější bylo zjistit obsah stříbra v modifikovaném vzorku. Byla zvolena metoda XRFS a to s použitím speciálního postupu, kde vzorek filmu bez úprav byl přímo uchycen pomocí kroužku do držáku pro spektrometr. Proto takto provedená analýza je velmi důležitá s ohledem na minimalizaci pozadí vzorku a různých artefaktů způsobených přípravou vzorku pro analýzu.

Hodnoty pro jednotlivé prvky jsou uvedené v tabulkách 3, 4 a v tabulce 5 je prvková analýza koloidu stříbra.

Tabulka č. 3: Množství prvků zjištěných metodou XRFS v GO filmu

Prvek	Množství [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$]
S	0,0178
Ca	0,0172
Mn	0,0101

Tabulka č. 4: Množství prvků zjištěných metodou XRFS v GOAg250/2 filmu

Prvek	Množství [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$]
Al	0,0179
S	0,0116
K	0,0126
Ag	0,0134

Tabulka č. 5: Množství prvků zjištěných metodou XRFS ve filmu z koloidu stříbra

Prvek	Množství [%]
P	0,0547
Cl	0,0223
K	0,0448
Ca	0,0251
Ag	0,0154

4.3.2 Základní analytické metody

Vážková analýza a výpočet hustoty

Tabulka č. 6: Naměřené hodnoty hmotností GO

	Kádinka [g]	Kádinka se vzorkem [g]	Vzorek [g]	Objem vzorku [cm ³]	Hustota [g·cm ⁻³]
1	28,747	48,233	19,486	20	0,9743
2	31,880	51,531	19,651		0,98255
3	28,680	48,129	19,449		0,97245
4	32,563	51,981	19,418		0,9709
5	32,561	51,916	19,355		0,96775

$\rho = \frac{m}{V}$, kde m je hmotnost látky, V je objem a ρ je hustota

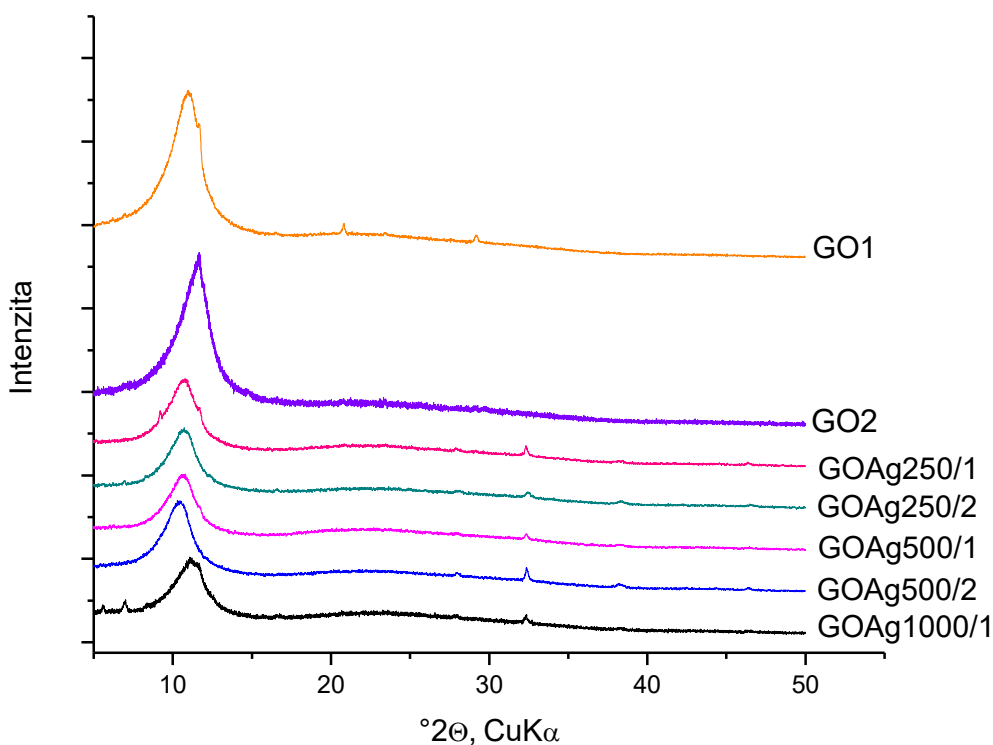
Tabulka č. 7: Naměřené hodnoty hmotností vybraných vzorků po usušení

Vzorek	Hmotnost [mg]	Plocha [cm ²]
GO1	6,8	6,25
GO2	10,4	
GOAg250/3	13,2	
GOAg500/2	6,6	
GOAg500/3	13,9	
GOAg1000/1	4,2	
GOAg1000/2	8,1	

5. Diskuze výsledků

V části diskuze budou porovnávány jednotlivé výsledky z metod a z nich budou vyvozeny závěry, které vyplynuly v průběhu řešení práce.

Pro přehlednost ve změnách difrakčních záznamů byly všechny pořízené difraktogramy vykresleny do jednoho obrázku (obrázek 36). Je zde vidět asymetrie některých píků a také rozšíření ve srovnání s ostatními.



Obrázek 36: Porovnání rentgenových záznamů všech připravených vzorků grafen oxidu a stříbrem modifikovaného grafen oxidu

Proto bylo provedeno měření pološířek (výpočet šířky píku v polovině výšky) píku bazální difrakce GO všech vzorků. Spolu s polohami píku jsou zapsány do tabulky č. 8. U čistého GO můžeme pozorovat, že pík se mírně rozšiřuje a poloha píku se posouvá k menším d při silnější vrstvě GO (vzorek GO2). Hodnota d je velmi blízká hodnotě komerčního rGO. Předpokládáme, že větší množství materiálu, neboli grafenových vrstev, mělo v době přípravy a sušení vzorku možnost se lépe uložit do uspořádaných vrstev.

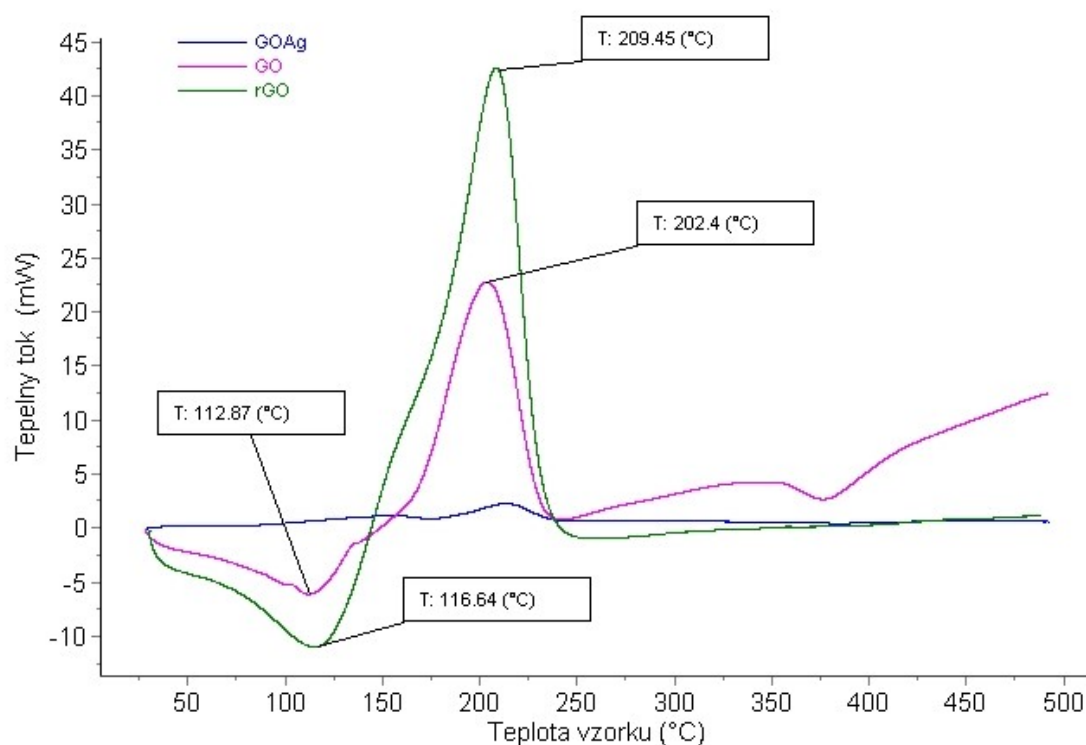
Podobná situace je v případě modifikovaného GOAg250. S rostoucí tloušťkou filmu se jeví materiál více uspořádaný. Avšak u vzorku GOAg500 už tento jev není tak viditelný, pološířka se nezměnila a poloha píku je posunuta na druhou stranu. Tento trend nebyl bohužel potvrzen u vzorku GOAg 1000, protože proměření vzorku GOAg1000/2 nebylo provedeno (z důvodu poruchy přístroje).

Tabulka č. 8: Přehled hodnot mezivinné vzdálenosti d a pološířky píku B všech vzorků pro hlavní difrakci grafen oxidu

Vzorek	Pološířka píku B [$^{\circ}2\Theta$]	Mezivinná vzdálenost d GO [nm]
GO1	2,02	0,822
GO2	2,1	0,761
GOAg250/1	2,08	0,827
GOAg250/2	2,17	0,820
GOAg500/1	2	0,828
GOAg500/2	2	0,851
GOAg1000/1	2,11	0,795
rGO	0,9	0,745

Další metodou, kde byly porovnávány vzorky komerčního rGO s připravenými vzorky, je metoda DSC. Na obrázku 37 je viditelný rozdíl mezi chováním vzorku při teplotním zatěžování. Průběh změn při zahřívání vzorku připraveného GO je velmi podobný komerčnímu vzorku rGO, kde jsou patrné dvě přeměny, jedna je dehydratace materiálu a druhá je degradace grafen oxidu.

Zásadně odlišný je vzorek s nano-stříbrem, kde průběh teplotního zahřívání je velmi klidný a rozdíly v tepelných tocích fluktuují pouze v kladných číslech. Předpokládáme, že takové chování může být známkou projevu tepelné stability vzorku. Tuto stabilitu přisuzujeme přidavku nano-stříbra s fytochemikáliemi.



Obrázek 37: Porovnání tří DSC křivek rGO s GO a GOAg,

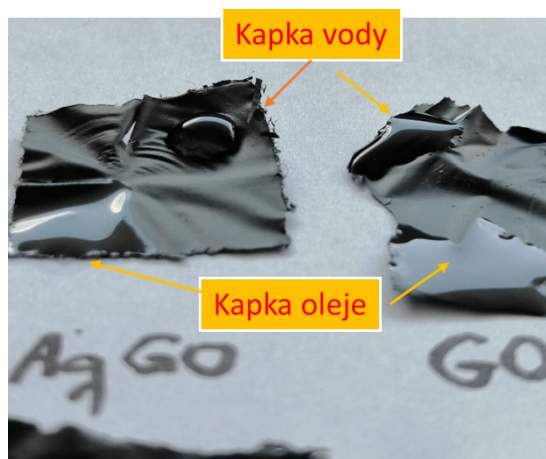
Grafen oxid byl vytvořen modifikovanou Hummersovou metodou. Z toho důvodu se ve výsledné suspenzi, použité pro přípravu vzorků, vyskytují i jiné fáze, které vznikly v průběhu reakce. Ani koloid biosynteticky připraveného stříbra není čistý, vyskytuje se v něm i detekovaný chlór, vápník, draslík a fosfor. Před smícháním a tvorbou filmů se látky nijak nečistily, tedy všechny fáze z přípravy se mohly vyskytovat i v konečném tenkém filmu. Tyto předpoklady byly potvrzeny na SEM detektorem EDS a na XRFS. Chlorid stříbrný byl potvrzen také na XRD ve všech stříbrem modifikovaných GO filmech. Zkoumáním povrchu vzorků pomocí SEM a LM byla přítomnost cizích fází pozorována ve formě částic a bílých krystalů rostoucích na povrchu.

Byla vypočítána hustota suspenze GO, kdy bylo měřeno pět vzorků o stejném objemu. Výsledky jsou zapsány v tabulce č. 7, kdy všechny výsledné hustoty jsou nižší než hustota vody. Tento fakt poukazuje na výskyt částic lehčích než voda, což by odpovídalo přítomnosti GO.

V tabulce č. 8 jsou také váhy vybraných GO filmů. Pokud by se jednalo o homogenní suspenzi se stejnými vnějšími podmínkami, měly by jednotlivé hmotnosti být násobky. Avšak u vzorku GOAg500/2 a GOAg500/3 je hmotnost objemnějšího vzorku více než dvounásobná,

ale objem je vyšší pouze 1,5 krát. Může to být způsobeno rozdílným obsahem vody, velikostí částic i přítomností jiných částic při přípravě vzorku.

Jako test vlastností povrchů byl proveden jednoduchý laboratorní pokus. Ten spočíval v nanesení kapky vody a kapky organického oleje na povrch. Výsledky tohoto testu jsou vidět na fotce na obrázku 38.



Obrázek 38: Ukázka interakce GO filmu a filmu GO modifikovaného nanočásticemi stříbra s vodou a organickou látkou (silikonový olej)

Film grafen oxidu je bez úpravy hydrofilní, což je na obrázku zachyceno rozprostřením kapky vody po povrchu v horních místech GO filmu. Na druhou stranu je GO také organofobní, což lze pozorovat na olejové skvrně poblíž nápisu GO, kdy se olej pouze rozlil po povrchu, ale nedochází ke vstřebání a je pořád sledovatelný určitý úhel smáčivosti větší než nula. Grafen oxid modifikovaný nanočásticemi stříbra je naopak organofilní, což lze pozorovat postupným vsakováním oleje do filmu. Zároveň je film stříbrem modifikovaného GO hydrofobní, takže nanesená kapka vody zůstává ve tvaru kapky (má velký kontaktní úhel). Tyto výsledky souhlasí s tvrzením G. Wanga et al. [62], že GO je v přirozeném stavu hydrofilní. Změna reakce s vodou a organickými látkami je také pozorována na FTIR, kdy GO modifikovaný nanočásticemi stříbra má úbytek v pásu hydroxylových vazeb.

Nelze určit, jak jsou nanočástice stříbra uspořádané v GO ani v jaké podobě. TEM, XRFS a XRD pouze potvrdili jejich přítomnost. Proto nemůžeme tvrdit, že došlo k jakémukoli stupni redukce GO. K tomu by byla potřeba dalších analýz, jako třeba rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). V práci je ukázáno, že GO lze modifikovat nanočásticemi stříbra a výsledný produkt je stabilní při laboratorních podmínkách. Jedinou indicií poukazující na

možnou redukci jsou spektra FTIR, kdy se v modifikovaném GO snižuje obsah hydroxylových vazeb a C-O vazeb.

V praxi by se dal GO modifikovaný stříbrnými částicemi použít jako hydrofobní látka, jako téměř nepropustná membrána a zpomalovač hoření. Stříbrem modifikovaný GO by mohl být organofilní, tudíž se dá kombinovat s polymerními matricemi, nanočástice stříbra mohou představovat určité zvýšení vodivosti a antimikrobiálních vlastností.

6. Závěr

V teoretické části byla provedena komplexní rešerše na téma grafen oxidu, nano-stříbra, grafen oxidu modifikovaného nanočásticemi stříbra, metody přípravy tenkých filmů a použitých analytických metod. U grafen oxidu byly zjištěny některé vlastnosti, které byly následně porovnány s redukováným grafen oxidem a čistým grafenem. Dále byly zjištěny způsoby přípravy GO, redukce GO na rGO a využití v praxi pro GO i rGO.

U nano-stříbra byly nalezeny způsoby přípravy i s biosyntézou, která byla použita pro výrobu nanočástic stříbra pro tuto práci. Poté byly vypsány využití v praxi. U použitých analytických metod byly jednoduše popsány jejich principy a data, co nám poskytují.

V experimentální části byl syntetický grafit modifikovanou Hummersovou metodou úspěšně exfoliován na grafen oxidové vrstvy. Následně byla suspenze smíchána s koloidem stříbra a připraveny tenké filmy. Tyto připravené vzorky byly charakterizovány s využitím různých vhodných analytických metod. Charakterizace grafen oxidových filmů modifikovaných stříbrem o různém průtoku syntézy stříbra ($250, 500$ a $1000 \mu\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) v mikrofluidním reaktoru i referenčních vzorků čistého grafen oxidu ukázala na následující zajímavá zjištění. Kromě průtoku byl zkoumán i vliv tloušťky filmu na organizaci grafen oxidu a jeho vrstev. Byly zkoumány i látky, které by v normálním GO nebyly, avšak kvůli způsobu a podmínkám přípravy se v našem vzorku nacházely.

Dále byly v této práci pomocí základních analytických metod vypočteny hustoty suspenze GO a naměřeny hmotnosti vybraných filmů i s jejich vzájemným porovnáním. Byla zjištěna prvková složení filmů i jejich morfologie, spolu s povrchovým a strukturním charakterem. Všechny výsledky byly vzájemně porovnány a popsány. Byl proveden pokus o zkoumání reakce na vodu a organickou fázi u grafen oxidu a stříbrem modifikovaného grafen oxidu. Modifikovaný grafen oxid byl hydrofobní a organofilní, zatímco čistý grafen oxid byl hydrofilní a organofobní, což souhlasilo s tvrzením G. Wanga et al. [62]

Byla potvrzena přítomnost nanočástic stříbra ve vzorcích GO modifikovaném nanočásticemi stříbra, takže tato modifikace grafen oxidu je možná. Avšak nevíme, zda došlo k redukci grafen oxidu nebo jak přesně jsou nanočástice uspořádány v GO vrstvách a jak ovlivňují skládání vrstev na sebe.

Vyprodukovaný materiál by se dal použít v lékařství díky antimikrobiálním vlastnostem, jako ochrana povrchu ve vlhkém prostředí, protože stříbrem modifikovaný GO je hydrofobní. Dále by se dal díky své organofilitě aplikovat do polymerních matic.

Zkratky

AFM = mikroskop atomárních sil

BF = světlé pole

BSE = zpětně rozptýlené elektrony

CVD = chemická depozice par

DF = tmavé pole

DSC = diferenciální skenovací kalorimetrie

EDS = elektronově disperzní spektroskopie

FTIR = infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

GO = grafen oxid

LM = světelná mikroskopie

ppm = počet částic na milion částic

PVD = fyzikální depozice par

rGO = redukovaný grafen oxid

SE = sekundární elektrony

SEM = skenovací elektronová mikroskopie

TEM = transmisní elektronová mikroskopie

XPS = rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XRD = rentgenová difrakční analýza

XRFS = rentgenová fluorescenční spektroskopie

Seznam použité literatury

- [1] KUZNETSOV, Vladimir L., MONTHIOUX, Marc, ed. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* [online]. 2006, 8/2016, 4(9), 1621-1623 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019>. ISSN 0008-6223. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000862230600162X>
- [2] RADUSHKEVICH, L. V. a V. M. LUKYANOVICH. About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate. *Russian Journal of Physical Chemistry* [online]. 1952, 1952, 26, 88-95 [cit. 2020-05-23].
- [3] KORKMAZ, Satiye a İ. Afşin KARIPER. Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage* [online]. 2015, 2/2020, 6 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101038>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X19310795?via%3Dihub>
- [4] Grafén a oxid grafénu. *ELEKTROTECHNICKÝ ÚSTAV SAV* [online]. [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: http://www.elu.sav.sk/fileadmin/user_upload/elu_spravvy/grafen.pdf
- [5] Graphene Oxide: Introduction and Market News. *Graphene-info* [online]. Metalgrass, 2004 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: <https://www.graphene-info.com/graphene-oxide>
- [6] Depictions of GO and rGO structures. In: *MDPI* [online]. 1996 [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: https://www.mdpi.com/nanomaterials/nanomaterials-09-00137/article_deploy/html/images/nanomaterials-09-00137-g002.png
- [7] SUK, Ji Won et al. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACSNANO* [online]. Austin, Texas, 2010, 2010, 4(11), 6557-6564 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn101781v>. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn101781v>
- [8] LEE, Changgu et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* [online]. 2008, 321(5887), 385-388 [cit. 2020-05-23]. DOI: 10.1126/science.1157996. ISSN 1095-9203. Dostupné z: <https://science.sciencemag.org/content/321/5887/385.long>
- [9] ZHANG, Xu et al. Molecular dynamics simulation of the mechanical properties of multilayer graphene oxide nanosheets. *RSC Advances* [online]. 2017, 26. 11. 2017, 7(87), 59

55005-55011 [cit. 2020-05-23]. DOI: 10.1039/C7RA10273A. ISSN 2046-2069. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/321495472_Molecular_dynamics_simulation_of_the_mechanical_properties_of_multilayer_graphene_oxide_nanosheets

[10] MOHAN, Velram Balaji et al. Mechanical properties of thin films of graphene materials: A study on their structural quality and functionalities. *Current Applied Physics* [online]. 2018, 8/2018, **18**(8), 879-885 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.04.011>. ISSN 1567-1739 Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1567173918301032>

[11] STANKOVICH, Sasha et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* [online]. 2001, 6/2007, **20**(7), 1558-1565 [cit. 2020-05-17]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>. ISSN 0008-6223. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622307000917>

[12] Elektrická vodivost. *ELEKTROTECHNIKA* [online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <https://elektrotechnika.jex.cz/menu/elektricka-vodivost>

[13] KREJČÍ, Pavel. ELEKTROCHEMICKÁ PŘÍPRAVA GRAFEN OXIDU A JEHO VYUŽITÍ V ELEKTRODOVÝCH KOMPOZITECH S LIFEPO₄. *Vysoké učení technické v Brně* [online]. Brno, 2018, 22. 5. 2018 [cit. 2020-05-17]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=172176

[14] SMITH, Andrew T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science* [online]. 2019, 3/2019, **1**(1), 31-47 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>. ISSN 2589-9651. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589965119300042>

[15] WANG, Chao et al. Mechanical characteristics of individual multi-layer graphene-oxide sheets under direct tensile loading. *Carbon* [online]. 2014, 26. 8. 2014, **52**(80), 279-289 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.066>. ISSN 0008-6223. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622314008069>

[16] GÓMEZ-NAVARRO, Cristina, Marko BURGHARD a Klaus KERN. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. *Nano Letters* [online]. 2008, 2/2008, **8**,

2045–2049 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl801384y>. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl801384y>

[17] ZHENG, Qingbin et al. Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets. *Carbon* [online]. 2010, 30. 7. 2010, (15), 4315-4322 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.044>. ISSN 0008-6223. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622310005488>

[18] MOHAN, Velram Balaji et al. Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Materials Science and Engineering: B* [online]. 2015, 5. 11. 2014, **193**, 49-60 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.002>. ISSN 0921-5107. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510714002426>

[19] GHOSH, Subhendu Amal Krishna et al. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Applied Physics Letters* [online]. 2008, 18. 3. 2008, **92**(15) [cit. 2020-05-24]. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2907977>. ISSN 0003-6951. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/234903956_Extremely_High_Thermal_Conductivity_of_Graphene_Prospects_for_Thermal_Management_Applications_in_Nanoelectronic_Circuits

[20] Základy nanotechnologií. *Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. Olomouc [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/zan1.pdf>

[21] Nanofabrication. *Britannica* [online]. [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/nanotechnology/Nanofabrication>

[22] ŠTENGL, Václav, Jana BLUDSKÁ a Tomáš Matys GRYGAR. Grafen na cestě z laboratoře do praxe. *Vesmír* [online]. 2012, 12. 7. 2012, **91**, 414 [cit. 2020-05-18]. ISSN 1214-4029. Dostupné z: https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2012/cislo-7/grafen-ceste-z-laboratore-do-praxe.html?fbclid=IwAR1Glq6VKflvu7Tv8hJPvY1EcaLxVzfahgrTK3GtZDj4fli_Wn32hAPTkie

- [23] Schematic illustration of graphene oxide synthesis by chemical oxidation using Brodie's , Staudenmaier's , and Hummer's methods. In: *Research Gate* [online]. 2008, 4/2019 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/332713705/figure/fig4/AS:752641395146753@1556455100710/Schematic-illustration-of-graphene-oxide-synthesis-by-chemical-oxidation-using-Brodies_W640.jpg
- [24] Promising applications of graphene oxide. In: *Nanowerk* [online]. 20. 6. 2013 [cit. 2020-05-18]. Dostupné z: <https://www.nanowerk.com/news2/id30991.jpg>
- [25] ABDULLAH, Shivan Ismael a M. N. M. ANSARI. Preparation and characterization of electrical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites. *Materials Today Proceedings* [online]. 2020, 29. 9. 2019, **20**(4), 474-477 [cit. 2020-05-25]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.169>. ISSN 2214-7853. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319334121?fbclid=IwAR0wJ_m4I9NBLnAFBIcGBUm2OzFpPZHM7oDliHIST4B4KnuaWQULQzAo1E
- [26] TRAN, Quang Huy, Van Quy NGUYEN a Anh - Tuan LE. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2013, 14. 5. 2013, **4**(3) [cit. 2020-05-18]. ISSN 2043-6262. Dostupné z: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6262/4/3/033001/pdf?fbclid=IwAR0dl4YEF9D3WYW7mtPcReP0ooDw7w_y6aYBC8_crEkHF8UfN99QDZop-bI
- [27] BEER, Christiane et al. Toxicity of silver nanoparticles—Nanoparticle or silver ion? *Toxicology Letters* [online]. 2012, 5. 2. 2012, **208**(3), 286-292 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.11.002>. ISSN 0378-4274. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037842741101602X?via%3Dihub>
- [28] KÖROĞLU, Ayşegül et al. Silver nanoparticle incorporation effect on mechanical and thermal properties of denture base acrylic resins. *Journal of Applied Oral Science* [online]. 2016, 12/2016, **24**(6), 590-596 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1590/1678-775720160185. ISSN 1678-7765. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5161257/?fbclid=IwAR0ZrZ2iM70PDIRrMXjtK42V38rSmao188MEqO8pmpRbyBGWXkea8FObrUg>

[29] IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences* [online]. 2014, 12/2014, **9**(6), 385–406 [cit. 2020-05-18]. Dostupné z:

https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4326978/?fbclid=IwAR1R0i-mgvFVJvB6qiQXs9M-ieitJXdnoxJtqVzy2DftS3uSjw3zsnO4I_w

[30] SIM, Wilson et al. Antimicrobial Silver in Medicinal and Consumer Applications: A Patent Review of the Past Decade (2007–2017). *Antibiotics* [online]. 2018, 26. 10. 2018, **7**(4) [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.3390/antibiotics7040093. ISSN 2079-6382. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2079-6382/7/4/93>

[31] Silver Nanoparticles. In: *NanoComposix* [online]. [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <https://cdn.shopify.com/s/files/1/0257/8237/files/silver-spheres.jpg?6807>

[32] Absorption spectra for the corresponding morphologies that can be generated with the LED irradiation approach from a single precursor solution of 3 nm AgNP seeds (3). Above each spectrum is a representative image of the solution obtained, highlighting the control over the optical properties of the colloidal solutions as well. The green trace representing nanorods contains a significant quantity of seeds contributing toward the 400 nm absorption. In: *Wiley Online Library* [online]. 1999 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/cms/asset/55773342-cf97-436a-96f4-c934dbc0e4ba/php_1103_f3.gif

[33] SONG, Ki Chang et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2009, 6. 8. 2008, **26**(1), 153-15 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>. ISSN 1975-7220. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11814-009-0024-y>

[34] HAIDER, Adnan a Inn-Kyu KANG. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2015, 16. 9. 2014 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/165257>. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2015/165257/?fbclid=IwAR1UUOXGfx7Co5raPRXOqWY-lhCejrqaHSK8XOYZggLJz8u3jzeoEHFTKug>

[35] ÜNVER, Yasemin et al. Biosynthesis of linden protected silver nanoparticles and their safe application as a catalyst for reduction of methylene blue hydrate. *2017 IEEE 7th*

International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) [online]. IEEE, 2017 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1109/NAP.2017.8190328. Dostupné z:

<https://ieeexplore.ieee.org/document/8190328?fbclid=IwAR3Z9FAx2yE2mKCnP1bYfOFLxvVf2wSg66f5AjTRffJyCqTQQ3MpW6FS7D4>

[36] CHOUHAN, Neelu. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. KHAN, Maaz, ed. *Silver Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Applications* [online]. 2018 [cit. 2020-05-18]. ISBN 978-1-83881-546-2. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/silver-nanoparticles-fabrication-characterization-and-applications/silver-nanoparticles-synthesis-characterization-and-applications>

[37] EL-NOUR, Kholoud M. M. Abou et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2010, 7/2010, **3**(3), 135-140 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>. ISSN 1878-5352. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000377?fbclid=IwAR1KXjKqOc41aFXcu3XTLQjonvbKvQtE3dRpZzcwTWermH5ZQ733MTlQMYk>

[38] PALANISAMY, Selvakumar, Chelladurai KARUPPIAH a Shen-Ming CHEN. Direct electrochemistry and electrocatalysis of glucose oxidase immobilized on reduced graphene oxide and silver nanoparticles nanocomposite modified electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [online]. 2014, 16. 10. 2013, **114**, 164-169 [cit. 2020-05-18]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.10.006>. ISSN 0927-7765. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927776513006346?fbclid=IwAR2-fyISi-TFtt91x16X4Ba22jmkgG9nA0Gu-kdSUh0WxGGeEnG7skqSr8c>

[39] WIERZBICKI, Mateusz et al. Graphene Oxide in a Composite with Silver Nanoparticles Reduces the Fibroblast and Endothelial Cell Cytotoxicity of an Antibacterial Nanoplatfrom. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2019, 11. 10. 2019, **14** [cit. 2020-05-19]. DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3166-9>. ISSN 1556-276X. Dostupné z: <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-019-3166-9?fbclid=IwAR0VwMvNy-af052gYsuvxrCEFUOMGcpFQzQjv6iiHLOo-dLXeLEr0CM4Si4>

[40] VI, T. T. T. a S. J. LUE. Preparation of silver nanoparticles loaded graphene oxide nanosheets for antibacterial activity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2016, 10/2016, **162** [cit. 2020-05-19]. ISSN 1757-899X. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/162/1/012033>

- [41] KUMARI, Sujata et al. A Novel Synthesis of the Graphene Oxide-Silver (GO-Ag) Nanocomposite for Unique Physiochemical Applications. *ACS Omega* [online]. 2020, 6. 3. 2020, **5**(10), 5041–5047 [cit. 2020-05-19]. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03976>. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b03976?fbclid=IwAR2TBVJU1_xl_PWUe0XYfTAe-DdJ_Y7hFS7JFIGh_7348dIVao928Gl6WiU
- [42] COBOS, Mónica et al. Graphene Oxide–Silver Nanoparticle Nanohybrids: Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties. *Nanomaterials* [online]. 2020, 21. 2. 2020, **10**(2) [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.3390/nano10020376. ISSN 2079-4991. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7075288/?fbclid=IwAR2A61xpfBH9-gJT0AYdyh1oJWXOmEz2A2Bazl8gORFlaX8vZ2Su9lbUPac>
- [43] BHUNIA, Susanta Kumar a Nikhil R. JANA. Reduced Graphene Oxide-Silver Nanoparticle Composite as Visible Light Photocatalyst for Degradation of Colorless Endocrine Disruptors. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. ACS, 2014, 8. 10. 2014, **6**(22), 20085–20092 [cit. 2020-05-19]. DOI: <https://doi.org/10.1021/am505677x>. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am505677x>
- [44] ZHENG, Qingbin a et al. Graphene oxide-based transparent conductive films. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, 25. 3. 2014, **64**, 200-247 [cit. 2020-05-25]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.004>. ISSN 0079-6425. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0079642514000279>
- [45] Spin-coating processes of PCL films. In: *Research Gate* [online]. 2008, 7/2018 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Celine_Falentin-Daudre/publication/326537310/figure/fig1/AS:664257716834306@1535382789661/Spin-coating-processes-of-PCL-films_W640.jpg
- [46] Scheme of the dip coating process. In: *Research Gate* [online]. 2008, 3/2007 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Antonio_Sanchez-Herencia/publication/250324114/figure/fig2/AS:667616700035079@1536183633908/Scheme-of-the-dip-coating-process_W640.jpg
- [47] INFRACERVENÁ A RAMANOVA SPEKTROSKOPIE. *Vysoká škola chemicko - technologická v Praze* [online]. Praha [cit. 2020-4-28]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplikr/7_FA_IR_Raman_2014.pdf

- [48] SAMPATH, Sujatha et al. X-ray diffraction study of nanocrystalline and amorphous structure within major and minor ampullate dragline spider silks. *Soft Matter* [online]. 2012, 7. 7. 2013, 8(25), 6713-6722 [cit. 2020-05-23]. DOI: 10.1039/C2SM25373A. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3617558/>
- [49] Chapter 12 - Nanomaterials and Its Application for Clean Environment. BHANVASE, Bharat A., Vijay B. PAWADE, Sanjay J. DHOBLE, Shirish H. SONAWANE a Muthupandian ASHOKKUMAR. *Nanomaterials for Green Energy* [online]. Elsevier, 2018, s. 385-409 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00012-6>. ISBN 978-0-12-813731-4. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128137314000126>
- [50] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Kateřina. Krystalová struktura a rentgenová difrakce. ČECH BARABASZOVÁ, Karla, Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, Sylva HOLEŠOVÁ, Michal RITZ a Grażyna SIMHA MARTYNKOVÁ. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012, s. 48-86. ISBN 978-80-7204-810-6.
- [51] Overview of X-ray Fluorescence. *Archaeometry Laboratory: University of Missouri Research Reactor* [online]. Columbia, Missouri, 1996 [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html
- [52] KARASOVÁ, Alexandra a Andra NISTOR. OPTICKÁ (světelná) MIKROSKOPIE. *Vysoká škola chemicko - technologická v Praze* [online]. Praha [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected
- [53] Moderní analytické metody pro nanotechnologie. *Vysoká škola chemicko - technologická v Praze* [online]. Praha [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/11-Opticka-mikroskopie-a-spektroskopie-nanoobjektu.pdf?redirected>
- [54] REICHL, Jaroslav. Skenovací elektronový mikroskop. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2006 [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop?fbclid=IwAR2tA9vus4octPsu4u4y2lAMu1WChyMXV67R8phdC8FoMObTkJK1wPuT7s>

- [55] REICHL, Jaroslav. Interakce elektronů se vzorkem. *Encyklopedie fyziky* [online]. 2006 [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem?fbclid=IwAR2XP0TDHxWl27xJWEAlDoXoe9enOkLiJ1kTsp_MtdILuaqetJ1ZJE5c-0
- [56] Úloha 3: Prvková analýza EDS. *Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. Olomouc [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://fyzika.upol.cz/cs/predmety-kef-slo/uloha-3-prvkova-analyza-eds?fbclid=IwAR1V0CG2gP_metFQhp_skAQbJh5VtXRy-zPeoDtsZ0VK5s1L0IUTTKT5kl4
- [57] Transmission Electron Microscopy (TEM). *The University of Warwick* [online]. 2010 [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>
- [58] KARLÍK, Miroslav. Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů. *Československý časopis pro fyziku* [online]. 2005, **55**, 457-464 [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/603/mod_resource/content/1/TEM_05_Karik.pdf
- [59] 8.1.1 Prozařovací (transmisní) elektronový mikroskop [online]. Brno [cit. 2020-05-25]. Dostupné z: https://www2.med.muni.cz/histology/MedAtlas_2/HP_txt8-1-1.htm
- [60] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). *Vysoká škola chemicko - technologická v Praze* [online]. Praha [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [61] KONVIČKOVÁ, Zuzana, Karla ČECH BARABASZOVÁ, Veronika HOLÍŠOVÁ, Gabriela KRATOŠOVÁ a Jana SEIDLEROVÁ. Phytosynthesis of Ag, ZnO and ZrO₂ nanoparticles using linden: Changes in their physical-chemical nature over time. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, **19**(12), 7926-7933. DOI: 10.1166/jnn.2019.15854. ISSN 1533-4899
- [62] WANG, Guoxiu a et al. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method. *Carbon* [online]. 2009, 7. 9. 2008, **47**(1), 68-72

[cit. 2020-06-03]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.002>. ISSN 0008-6223.
Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622308004508>

Seznam obrázků

Obrázek 1: Grafen oxid a redukovaný grafen oxid s ukázkou funkčních skupin a struktury

Obrázek 2: Schéma přípravy grafen oxidu chemickou oxidací dle Brodieho, Hummerse a Staudenmaiera

Obrázek 3: Pár příkladů využití GO a rGO v praxi

Obrázek 4: Nanočástice stříbra se zvětšující velikostí částic zleva doprava

Obrázek 5: Různé tvary nanočástic stříbra s jejich typickou vlnovou délkou změřeno na UV/VIS spektrometru

Obrázek 6: Schéma spin coatingu

Obrázek 7: Schéma dip coatingu

Obrázek 8: Laboratorně připravená suspenze GO – tmavší (vlevo) je koncentrovanější

Obrázek 9: Ukázka biosynteticky připravených koloidních nanočástic stříbra

Obrázek 10: Tenký film stříbrem modifikovaného grafen oxidu, reálná fotka z laboratoře

Obrázek 11: Morfologie vzorku GO2 zachycena světelným mikroskopem

Obrázek 12: Morfologie vzorku GOAg250/1 zachycena světelným mikroskopem

Obrázek 13: Morfologie vzorku GOAg500/1 zachycena světelným mikroskopem

Obrázek 14: Morfologie vzorku GOAg500/2 zachycena světelným mikroskopem

Obrázek 15: Morfologie vzorku GOAg1000/1 zachycena světelným mikroskopem

Obrázek 16: Morfologie grafen oxidu zachycena skenovacím elektronovým mikroskopem

Obrázek 17: Morfologie stříbrem modifikovaného grafen oxidu zachycena SEM

Obrázek 18: SEM morfologie povrchu vzorku – plocha, která nebyla v kontaktu s podložkou (lícová strana)

Obrázek 19: Plocha vzorku GO, kde byla provedena elementární analýza zobrazena na obrázcích 20 a 21

Obrázek 20: Spektrum prvkové analýzy EDS světlé částice na povrchu vzorku GO

Obrázek 21: Spektrum prvkové analýzy EDS tmavého povrchu vzorku GO

Obrázek 22: Částice nano-stříbra zachycené transmisním detektorem STEM

Obrázek 23: Obrázek vzorku GO modifikovaného nanočásticemi stříbra z TEM analýzy

Obrázek 24: Spektrum infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací 2 vzorků GOAg a jednoho GO

Obrázek 25: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek rGO s vyznačenou hodnotou meziovinné vzdálenosti d

Obrázek 26: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GO1 s meziovinnými vzdálenostmi d

Obrázek 27: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GO2 s meziovinnými vzdálenostmi d

Obrázek 28: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg250/1 s meziovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

Obrázek 29: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg250/2 s meziovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

Obrázek 30: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg500/1 s meziovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

Obrázek 31: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg500/2 s meziovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

Obrázek 32: Záznam rentgenové difrakční analýzy pro vzorek GOAg1000/1 s meziovinnými vzdálenostmi d a příslušnými fázemi

Obrázek 33: DSC křivka komerčního redukováného grafen oxidu rGO s vyznačenými teplotami přeměn.

Obrázek 34: DSC křivka materiálu grafen oxidu GO s vyznačenými teplotami přeměnami

Obrázek 35: DSC křivka materiálu modifikovaného grafen oxidu GOAg s vyznačenými teplotami přeměnami

Obrázek 36: Porovnání rentgenových záznamů všech připravených vzorků grafen oxidu a stříbrem modifikovaného grafen oxidu

Obrázek 37: Porovnání tří DSC křivek rGO s GO a GOAg,

Obrázek 38: Ukázka interakce GO filmu a filmu GO modifikovaného nanočásticemi stříbra s vodou a organickou látkou (silikonový olej)

Seznam tabulek

Tabulka č. 1: Shrnutí a porovnání důležitých fyzikálních vlastností GO, rGO a grafenu

Tabulka č. 2: Seznam vzorků a jejich parametry přípravy

Tabulka č. 3: Množství prvků zjištěných metodou XRFS v GO filmu

Tabulka č. 4: Množství prvků zjištěných metodou XRFS v GOAg250/2 filmu

Tabulka č. 5: Množství prvků zjištěných metodou XRFS ve filmu z koloidu stříbra

Tabulka č. 6: Naměřené hodnoty hmotností GO

Tabulka č. 7: Naměřené hodnoty hmotností vybraných vzorků po usušení

Tabulka č. 8: Přehled hodnot mezivrstevné vzdálenosti d a pološířky píku B všech vzorků pro hlavní difrakci grafen oxidu